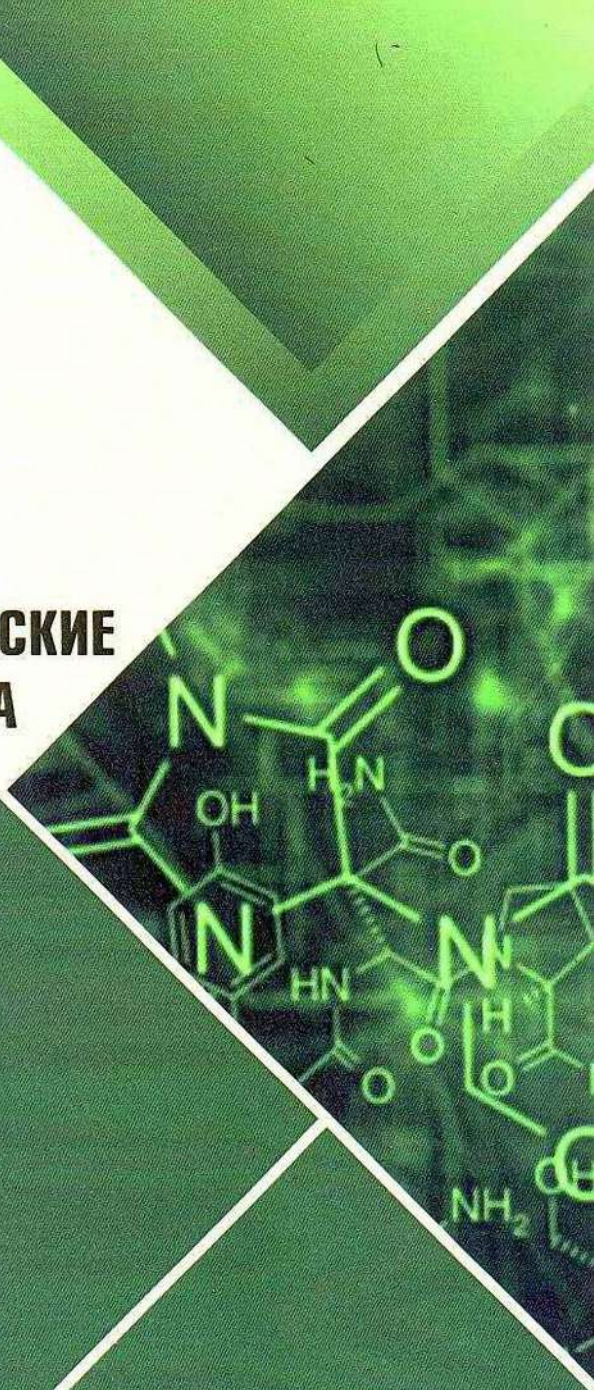


**В. А. Полузктова
В. Д. Мухачева**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

**Белгород
2018**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

Физико-химические методы анализа

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного
пособия для студентов очной и заочной форм обучения направления
подготовки 18.03.01 – Химическая технология*

Белгород
2018

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

П53

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат технических наук, доцент Белгородского государственного
национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Л.А. Дейнека*

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова *С. В. Свергузова*

Полуэктова, В. А.

П53 Физико-химические методы анализа: учебное пособие
/ В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева. – Белгород: Изд-во БГТУ,
2018. – 173 с.

В учебном пособии представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. Рассмотрены теоретические основы таких физико-химических методов анализа, как атомная и молекулярная спектроскопия, описаны рентгеновские, ядерно-физические методы, представлены электрохимические и хроматографические методы анализа.

Пособие предназначено для студентов очной и заочной форм обучения направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – прикладная наука. Ее методы использовались и используются в развитии естественных наук, установлении законов природы (например, закона постоянства состава, кратных отношений; определение атомных масс элементов, химических формул веществ и т.д.). Химико-технологический контроль процессов и сред является обязательным условием современного производства. Введение стандартов качества на выпускаемую продукцию также невозможно без аналитической химии. Ее достижения находят применение в геохимии, геологии, минералогии, физике, биологии, металлургии, физиологии, медицине, астрономии и т.д.

В настоящее время аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами качественного и количественного анализов, которые условно подразделяют на *физические, химические и физико-химические*.

Физические методы изучают физические явления, сопровождающие химические процессы. Химические методы анализа основаны на превращениях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Многие химические методы стали классическими и хорошо проверены. Тем не менее, они не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты вещества. Поэтому широкое применение получили физико-химические методы анализа. Они основаны на исследовании зависимости физического параметра анализируемого объекта от состава. Физические и физико-химические методы объединяют под общим названием – инструментальные методы. В последнее время они занимают главенствующее место в аналитической химии в связи с большей точностью, информативностью и экспрессностью. К инструментальным методам относят: спектральные (оптические), электрохимические, хроматографические и радиометрические.

Предлагаемое издание состоит из трех частей, разбитых на восемь глав, в каждой из которых выделены наиболее важные теоретические вопросы, отражающие последовательность изложения материала в лекционном курсе. Первая часть учебного пособия знакомит с аналитической химией как наукой, существующими методами анализа. Вторая часть посвящена химическим (классическим) методам анализа, в третьей – рассмотрены основные физико-химические методы анализа.

Учебное пособие, составленное в соответствии со стандартами и

учебными программами, охватывает практически все разделы аналитической химии.

Знание основ аналитической химии одинаково необходимо современному студенту, инженеру, преподавателю, предпринимателю.

Часть I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений, о методах и средствах определения химического состава веществ и их смесей.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа, т.е. разработка методов анализа и их практическое выполнение.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимает метрология химического анализа, в т. ч. статистическая обработка результатов. Теория аналитической химии включает также учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, принципах и путях автоматизации анализа, применения ЭВМ, а также основы народнохозяйственного использования результатов химического анализа. Особенность аналитической химии – изучение не общих, а индивидуальных, специфических свойств и характеристик объектов, что обеспечивает избирательность многих аналитических методов. Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и различных областей техники (это особенно касается методов анализа) аналитическая химия превращается в дисциплину на стыке наук.

1. Классификация методов анализа

1. По объектам анализа: органический и неорганический.

2. По массе пробы: макро- ($> 0,10$ г), полумикро- ($0,10-0,01$ г), микро- ($0,01-10^{-6}$ г), ультрамикроанализ ($< 10^{-6}$ г). На практике чаще имеют дело с полумикроанализом, занимающим промежуточное положение.

3. По цели: качественный и количественный.

Задача *качественного анализа* – обнаружение ионов или компонентов, содержащихся в анализируемом веществе. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному определению, так как выбор метода количественного анализа зависит от качественного состава анализируемого вещества.

Количественный анализ заключается в определении содержания

составных частей (отдельных компонентов или ионов) анализируемого вещества. Он предназначен для определения количественного состава анализируемой пробы. Результаты количественного анализа обычно выражают в массовых долях или процентах.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой, – *молекулярным анализом*.

4. По способу выполнения. В современных заводских и научно-исследовательских лабораториях широко применяют химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного определения состава веществ (табл. 1).

Таблица 1

Методы количественного анализа

Химические (классические)			Физические	Физико-химические
Гравиметрический (весовой)	Титриметрический (объемный)	Газовый	– используют взаимозависимость физических и химических свойств (например, концентрация раствора кислоты и плотность ее растворов). Определение состава вещества, не прибегая к химическим превращениям	– используют химические реакции, сопровождающиеся изменением физических свойств (например, электропроводности, интенсивности окраски)
– составную часть выделяют в виде осадка и определяют его массу; – измеряют убыль массы при нагреве; – летучий компонент улавливают поглотителем и определяют его массу.	– измеряют объемы растворов, концентрация одного из которых известна – стандартный (титрованный) раствор.	– определяют объемы газообразных веществ, обычно после поглощения сорбентами.		Делятся на: 1. Спектроскопические методы 2. Электрохимические методы 3. Хроматографические методы 4. Радиометрические методы

Титриметрические методы делят:

1. *Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)* – в основе лежит процесс передачи протона (реакция нейтрализации),

2. *Методы окисления-восстановления (редоксиметрия)* – в основе лежит окислительно-восстановительный процесс.

3. *Методы осаждения* – определяемый элемент переходит в осадок.

4. *Методы комплексообразования* основаны на образовании комплексных ионов.

Спектроскопические методы основаны на исследовании спектров поглощения, излучения и рассеяния веществ.

1. *Фотометрический анализ* – изучение поглощения окрашенными веществами в видимой и УФ областях.

2. *Нефелометрический анализ* – измерение рассеяния света коллоидными системами.

3. *Эмиссионный спектральный анализ* – изучение спектров излучения (эмиссии) возбужденных атомов.

4. *Фотометрия пламени* – измерение интенсивности излучения при возбуждении пламенем с помощью фотоэлементов.

5. *Люминесцентный анализ* – измерение люминесценции (свечения) при возбуждении УФ-излучением. Интенсивность свечения ~ концентрации.

6. *Рентгеноспектральный* – исследование вещества с помощью рентгеновских (X) лучей по: характеристическому рентгеновскому излучению; анализу энергии испускаемых электронов – электронная спектроскопия.

7. *Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)* – основана на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в ИК-области спектра.

8. *Спектроскопия магнитного резонанса* – основана избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне, и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядер в методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР)).

Электрохимические методы основаны 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:

1. *Электрогравиметрический анализ* – основан на процессах электролиза с выделением веществ на электродах и их взвешивании.

2. *Электротитриметрический (объемный) анализ* – эквивалентную точку определяют по изменению некоторых электрических свойств раствора.

3. *Потенциометрический анализ* – основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов.

4. *Кондуктометрический анализ* – основан на измерении электропроводимости системы.

5. *Кулонометрический анализ* – определяют количество электричества, идущего на окисление или восстановление вещества.

6. *Вольтамперометрический анализ* – изучают зависимость ток - потенциал. *Полярографический анализ* – определяют величину диффузионного тока, пропорциональную концентрации вещества.

Хроматографический метод – основан на разделении смеси растворенных веществ, смеси газов, паров жидкостей сорбционным методом в динамических условиях. Существует жидкостная (колоночная, бумажная, тонкослойная), газо-жидкостная, газовая хроматография.

Радиометрический метод – основан на измерении счетчиками Гейгера-Мюллера интенсивности излучения в единицу времени радиоактивных элементов, входящих в вещество. Чувствительность до 10^{-11} г.

Масс-спектральный метод – физический метод, основан на разделении потока ионов в электрическом и магнитном поле в зависимости от отношения их массы к заряду. Чувствительность до 10^{-15} г.

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом*.

2. Требования, предъявляемые к методам анализа

Погрешность анализа – это отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента; она может быть положительной и отрицательной. Обычно не ограничиваются единичным определением, а проводят несколько параллельных анализов для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

По способу вычисления погрешности подразделяют на *абсолютные* (равны разности среднего измерения и истинного значения определяемой величины) и *относительные*, которые могут быть выражены в долях или процентах.

По характеру причин, вызывающих погрешности, их делят на систематические, случайные и грубые или промахи. *Систематические* погрешности вызваны постоянно действующей причиной, постоянны

во всех измерениях или же изменяются по постоянно действующему закону; они могут быть выявлены и устранены. *Случайные* погрешности появляются по неизвестным причинам и оцениваются методами математической статистики. *Промахи* обычно резко искажают результат анализа и вызваны обычно небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Правильность – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчете и методических погрешностей.

Воспроизводимость – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Ее можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

Стандартные образцы – образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определен с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. Их применяют для градуировки и проверки аналитических приборов и методов.

Точность анализа определяется суммой правильности и воспроизводимости.

Предел обнаружения – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мг/см³; %).

Чувствительность – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

Избирательность, селективность – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

Экспрессность – быстрота проведения анализа, определяется задачами анализа. Например, при проведении хирургических операций

или при конвертерной плавке стали анализ должен занимать лишь несколько минут. Существуют экспресс-методы, позволяющие проводить анализ очень быстро. Например, в методе ионометрии используют ион-селективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5-1 мин., а методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15-20 элементов за несколько секунд.

Стоимость анализа – входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы; особенно важна при проведении серийных и массовых анализов. Методы различны по стоимости аппаратного оформления. Наиболее дешевыми методами анализа являются титриметрия, гравиметрия и потенциометрия. Аппаратура большей стоимости используется в спектрофотометрии, вольтамперометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии, масс-спектроскопии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

3. Основные этапы анализа

Независимо от метода анализа, основная схема аналитического определения сводится к общим операциям:

- выбор метода;
- отбор и усреднение пробы, взятие навески;
- разложение или растворение пробы;
- выделение определяемого компонента и концентрирование;
- количественное определение;
- расчет результатов анализа.

Отбор проб. Перед исследованием вещество предварительно подготавливают к анализу. Отбор средней пробы является одной из важнейших подготовительных операций. Его цель – получить относительно небольшое количество исходного вещества, в котором количественное содержание всех компонентов должно быть равно

количественному содержанию их во всей массе анализируемого вещества. Если средняя проба анализируемого вещества не соответствует составу всей партии, то теряет смысл даже самый тщательный анализ этого вещества.

Методы отбора пробы различных материалов сильно отличаются друг от друга. При отборе проб руководствуются правилами, подробно описанными в ГОСТах, посвященных анализу этих материалов.

Поступающая в лабораторию на анализ проба должна действительно отражать средний состав анализируемого материала, т.е. должна быть *представительной*. Газообразные или однородные жидкие вещества обычно однородны, а для твердых проб эту операцию выполнить гораздо труднее. Существуют специальные методики, включенные в соответствующие аналитические стандарты или специальные инструкции по отбору проб вещества из разных зон по всему объему анализируемого материала. Так как представительная проба имеет сравнительно большую массу, ее измельчают на специальных мельницах и отбирают среднюю пробу методом квартования (пробу раскладывают в виде квадрата и после деления диагоналями на треугольники отбрасывают противоположные части, а две другие соединяют и т.д.) или с помощью автоматических пробоотборников. Полученная средняя проба массой от нескольких десятков грамм до 1 кг (в зависимости от вида материала) измельчается и после просеивания через специальное сито без остатка помещается в банку с притертой пробкой. Непосредственно перед взятием навески пробу дополнительно растирают в агатовой ступке. Из подготовленной средней пробы берут точную навеску для анализа на аналитических весах. Массу навески рассчитывают, исходя из ориентировочного содержания определяемого компонента в пробе и характера количественного определения.

Отбор проб может осуществляться систематически через определенные промежутки времени по заранее заданной программе, по распоряжению вышестоящих организаций, а также инициативно в случае возникновения непредвиденных опасных ситуаций и проявления внешних признаков загрязнения окружающей среды.

Разложение или растворение пробы. Для растворения навески нерастворимого в воде твердого вещества применяют обработку пробы минеральными кислотами при нагревании на песчаной или водяной бане. Иногда для этих целей используют смесь кислот («царскую водку», состоящую из концентрированных хлористоводородной и азотной кислот, или смесь кислот и окислителя, например, пероксида водорода или брома). При разложении некоторых

материалов, например, силикатов, огнеупоров и различных горных пород, для полного растворения пробы обработкой растворителем бывает недостаточно. В этих случаях применяют сплавление с различными плавнями. В качестве щелочных плавней используют соединения щелочных металлов –карбонаты, бораты, гидроксиды, а в качестве кислотных плавней – гидросульфаты, пиросульфаты. Для усиления окисляющего действия плавня в него иногда вводят нитраты, хлораты или другие окислители. После сплавления масса легко растворяется в воде или в разбавленных минеральных кислотах.

Методы разделения и концентрирования. Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами:

- проба содержит компоненты, мешающие определению;
- концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;
- определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе;
- отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов;
- проба высокотоксичная, радиоактивная или дорогая.

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – операция (процесс), в результате которого повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Важное место в аналитической химии занимают методы концентрирования микрокомпонентов. При этом применяют *абсолютное концентрирование* – перевод микрокомпонентов из большого объема раствора в малый, что снижает предел обнаружения. Большее применение находит *относительное концентрирование* – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы, от мешающих микрокомпонентов.

Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования и разделения.

Физические методы:

- *метод отгонки* (широко используют для удаления летучих веществ, например, солей аммония): сублимация, плавление, замерзание, испарение.
- для отделения пустой породы применяют *метод флотации*, который основан на различии плотностей основного вещества и примесей.

Химические методы:

- *метод осаждения*;
- *центрифугирование* (отделение осадка);
- *комплексобразование*.

Физико-химические методы:

- *хроматографическое разделение* основано на избирательной адсорбции и различной скорости движения ионов в слое адсорбента. Если адсорбент бесцветный, а адсорбируемые ионы окрашены, то получают цветную хроматограмму (Cu^{2+} – синий, Co^{2+} – розовый);
- *методы электролитического разделения*: электроосаждение, электродиализ, ионофорез;
- *метод экстрагирования* основан на том, что органический растворитель не смешивается с водой, а обладает свойством извлекать (экстрагировать) из водных растворов отдельные компоненты смесей. Дитизон, купферон и другие органические соединения образуют комплексы с некоторыми металлоинами, легко экстрагируемые из водных растворов эфиром или хлороформом.

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества.

4. Аналитические реакции

Реакцию, используемую для аналитических целей, принято называть *аналитической реакцией*, а вещество, ее вызывающее – *реагентом*. В аналитической химии используют реакции, сопровождающиеся явными (или хорошо заметными) внешними эффектами. Это могут быть изменение цвета или интенсивности окраски раствора, образование или растворение осадка, выделение газа с определенным запахом или цветом и т.д.

В основе аналитических методов лежит получение и измерение **аналитического сигнала**, т.е. любого проявления химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитическим сигналом является среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента. В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала – масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д.

В качественном анализе различают три вида реакций:

- *реакции открытия (обнаружения)* тех или иных веществ, групп, ионов и т.д.;
- *реакции идентификации (подтверждения)* или проверки правильности открытия;
- *реакции осаждения (отделения)*, используемые в систематическом анализе для разделения групп ионов.

Способы выполнения аналитических реакций. Аналитические реакции по способу их выполнения делятся на «мокрые», которые проводятся в (водных) растворах, и «сухие», к которым относят:

- окрашивание пламени газовой горелки солями (обычно летучими хлоридами, карбонатами, нитратами) некоторых металлов в определенный цвет, например, Na^+ – желтый, K^+ – фиолетовый, Sr^{2+} – карминово-красный, Ba^{2+} – зеленый, Ca^{2+} – кирпично-красный;
- образование окрашенных перлов (стекол) при сплавлении, например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с солями металлов: Cr^{3+} – изумрудно-зеленые, Mn^{5+} – аметистово-фиолетовые;
- метод растирания, образования окрашенных соединений на фарфоровой пластинке, например, синего $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ при совместном растирании CoSO_4 и NH_4SCN .

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется образцом, или пробой. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода пробы в раствор проводят элементный анализ (определение общего содержания серы) или фазовый анализ (определение содержания серы в каждой фазе или в ее отдельных химических формах).

Условия выполнения реакции. Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определенные условия ее протекания (температура, pH раствора, концентрация) для того, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

Среда (кислая, нейтральная или щелочная) создается прибавлением к раствору кислоты, щелочи или буферного раствора; например, осадки, растворимые в кислотах, не образуются в кислой среде.

Температура должна быть соответствующей, так как осадки (например, PbCl_2) могут растворяться в горячем растворе; некоторые

реакции идут на холоде, некоторые – при нагревании.

Концентрация должна быть достаточной, так как осадок образуется только из пересыщенного раствора, то есть когда его концентрация больше растворимости.

Классификация аналитических реакций.

1. *Групповые реакции*: один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}) используют реакцию их с хлорид-ионами, при этом образуются белые осадки (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2).

2. *Избирательные (селективные) реакции*.

Пример: йодокрахмальная реакция. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штример. Для этих целей используют органические реагенты.

Пример: диметилглиоксим + Ni^{2+} → образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными.

Пример: если реакции Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} + Cl^- проводить при нагревании, то PbCl_2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

3. *Реакции комплексообразования* используются для целей маскирования мешающих ионов.

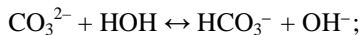
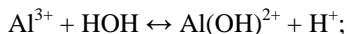
Пример: для обнаружения ионов Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии ионов F^- . При этом



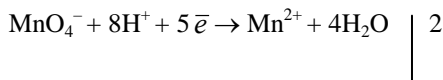
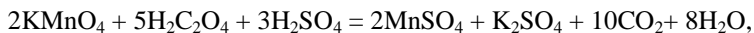
поэтому ионы Fe^{3+} закомплексованы и не мешают определению ионов Co^{2+} .

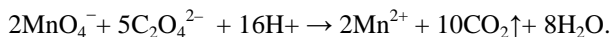
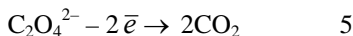
Реакции, используемые в аналитической химии

1. *Гидролиз* (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)

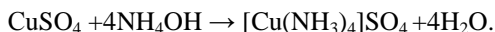


2. *Реакции окисления-восстановления*

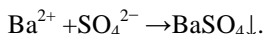




3. Реакции комплексообразования

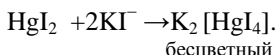
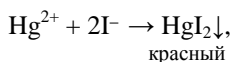


4. Реакции осаждения



Сигналы методов качественного анализа.

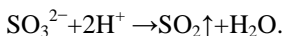
1. Образование или растворение осадка



2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции)



3. Выделение газа



4. Реакции образования кристаллов строго определенной формы (микрористаллоскопические реакции).

5. Реакции окрашивания пламени.

Ионные уравнения. При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с водными растворами кислот, оснований, солей, являющихся электролитами. Поэтому «мокрыми» реакциями открывают ионы, а не элементы или вещества.

Все реакции в (водных) растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций – *ионными уравнениями*.

В этих уравнениях в молекулярной форме записываются вещества, которые:

- мало ионизируют (НОН),
- малорастворимы (выпадают в осадок, $\text{BaSO}_4\downarrow$),
- являются газами ($\text{CO}_2\uparrow$),

– являются простыми веществами (O_2).

Например:

1. $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + HON$ – уравнение в молекулярной форме;

$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + HON$ – уравнение в ионной форме, полное ионное уравнение;

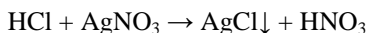
$OH^- + H^+ \rightarrow HON$ – сокращенное ионное уравнение.

2. $BaCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow 2KCl + BaSO_4\downarrow$;

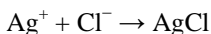
$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2K^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2K^+ + 2Cl^- + BaSO_4\downarrow$;

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$ – сокращенное ионное уравнение.

Для обнаружения Cl^- используют раствор $AgNO_3$:



– образуется белый творожистый осадок. Данной реакцией открывают не элемент хлор вообще, а именно хлорид ион Cl^- . Она неэффективна, если хлор присутствует в ином виде, например, $NaClO_3$ или $CHCl_3$. Также можно отметить, что реагентом является не $AgNO_3$, а именно Ag^+ , а суть реакции выражается сокращенным ионным уравнением:



5. Метрологическая организация аналитических лабораторий. Применение ЭВМ в аналитической химии

Главная задача производственных аналитических лабораторий – каждодневное обслуживание производства: анализ сырья, полупродуктов и конечных продуктов. Для повышения эффективности их работы необходима разработка новых, более совершенных, методов анализа, обеспеченность реактивами и приборами. В крупных лабораториях специально организуются методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятий методов и приемов анализа.

В наши дни некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масс-спектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием). Первоначально компьютеры использовали, прежде всего, для автоматизации научно-технических расчетов. Сейчас ситуация

существенно изменилась. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритм и программы активно переносятся на химико-аналитическую проблематику.

Внедрение в практику аналитических лабораторий инструментальных методов анализа привело к более широкому использованию ЭВМ, которые применяются в качестве основной части приборов и измерительных устройств, а также для решения многих теоретических и практических задач.

Экспрессность анализа и улучшение контроля производственных процессов полностью зависит от автоматизации и механизации работ в заводских лабораториях. Следует автоматизировать как сам анализ, так и подготовку к нему (отбор проб, растворение, кипячение и т.д.).

Автоматизация – создание кибернетических машин, выполняющих по определенной программе ряд операций (поступление пробы – анализ – результаты анализа), требует капитальной перестройки анализа. Это не всегда возможно и удобно. Такая автоматизация оправдана в лабораториях, выполняющих ежедневно сотни однородных анализов.

Существуют лаборатории (крупнейшие металлургические комбинаты), где применяется комплексное оборудование. За 7-10 мин. с помощью квантометра (вакуумного) можно получить анализ стали на содержание С, S, Р. Результаты обрабатываются на ЭВМ.

В настоящее время в практике большинства заводских лабораторий в основном на последнем этапе анализа применяют различные приборы (потенциометры, колориметры и т.д.), а вот подготовительные, очень медленные, операции механизмируются слабо. Чрезвычайно медленно внедряется новая инструментальная техника.

Оснащение химических лабораторий приборами основано на следующих принципах:

- уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок;
- снижение расходов на оплату персонала;
- увеличение экспрессности анализа;
- уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей;
- возможность определения молекулярного и элементного состава.

И все же инструментальные методы по статистическим данным в последние годы резко потеснили главенствующие длительное время классические методы. Так, анализ лунных пород осуществлен полностью инструментальными методами. Подсчитано, что одна минута ускорения анализа за счет инструментализации позволяет

сэкономить несколько тысяч рублей.

Часть II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические и физико-химические методы анализа – группа специальных инструментальных методов определения химических соединений, установление их строения и свойств.

Физические методы анализа основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены следующие физические методы анализа.

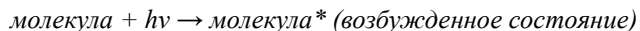
1. *Спектральный анализ* основан на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом установлен состав Солнца и звезд.

По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе.

Излучение света нагретыми твердыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра, такое излучение называется непрерывным. Если нагревать кристаллы NaI, то они испускают желтый свет, т.е. в состав этого излучения входит лишь несколько характеристических типов излучения – Na^+ .

Природа излучения различна для различных веществ. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией. Подобную линию называют резонансной. Преимущества метода: низкий предел обнаружения (до 10^{-5} %), экспрессность, для анализа требуется небольшое количество вещества, возможность проведения анализа на расстоянии (натриевый пояс Земли на расстоянии 80 км от поверхности был обнаружен этим методом). Однако по точности он уступает классическим методам. Приборы: стилометры, стилоскопы, спектрографы и фоторегистрирующие квантометры.

2. *Люминесцентный анализ* основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту зависимость впервые установил русский ученый С. М. Вавилов.



Эту реакцию можно осуществить за счет: света –

фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция; химических реакций – хемилюминесценция. Эти методы, обладая очень низким пределом обнаружения ($10^{-6} \div 10^{-8} \%$, иногда до $10^{-9} \%$) оказались весьма эффективными при анализе редких и рассеянных элементов, высокочистых веществ.

3. *Рефрактометрия* – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения и обеспечивает точность до $10^{-3} \%$, поэтому находит широкое применение.

4. *Рентгеноструктурный анализ* – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

5. *Магнитная спектроскопия*. В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии.

ЯМР основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом. *ЭПР* – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, таких, как электропроводность, светопоглощение, интенсивность излучения и так далее, происходящих в результате определенных химических реакций. Химические превращения могут осуществляться в самом технологическом производстве или вызываться специальными методами, например, химической обработкой исследуемого образца для извлечения нужных элементов.

Известно несколько десятков физико-химических методов анализа. Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

Спектроскопические (в том числе *оптические*) *методы анализа* – совокупность методов определения качественного и количественного составов веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, отраженного или рассеянного веществом. Оптические методы используют связь между

анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Хроматографические методы анализа основаны на процессе многократного повторения актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Сорбцией (от лат – sorbeo – поглощаю) называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) газообразного или растворенного вещества (сорбата), обратный процесс называют десорбцией.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал – состав», либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

Несмотря на предложенную классификацию, четкого разграничения между физическими и физико-химическими методами нет.

В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа – это методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение и концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом. Такая гибридизация реализуется в одном компактном приборе. Типичным примером таких методов является хроматографическое разделение Cu^{2+} – и Fe^{3+} – ионов и последующее количественное определение – Cu^{2+} – титриметрическим, а Fe^{3+} – фотометрическим методами.

Достоинства инструментальных методов анализа:

- позволяют автоматизировать процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии;

- 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} %.

- высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, т.е. для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества;

- позволяют проводить анализ достаточно быстро (экспрессно). Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс.

- высокая селективность, возможность локализовать процесс. Анализ можно проводить без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

- использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки инструментальных методов анализа:

- воспроизводимость хуже классических методов;

- погрешности $\pm 5,0\%$ (в классических методах: 0,1-0,5 %);

- сложность аппаратуры, ее высокая стоимость.

Г л а в а 1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа – это подраздел спектроскопии, науки о спектрах, посвященный качественному и количественному определению элементного и молекулярного состава веществ по их спектрам.

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании явлений испускания или поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) атомами или молекулами исследуемого вещества при взаимодействии этого излучения с веществом.

1.1. Характеристики электромагнитного излучения

Световая волна состоит из взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей, амплитуды которых по мере распространения в пространстве изменяются по синусоиде. Электромагнитное излучение имеет двойную природу – оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами.

Для описания характеристики света используется ряд физических величин (рис. 1.1).

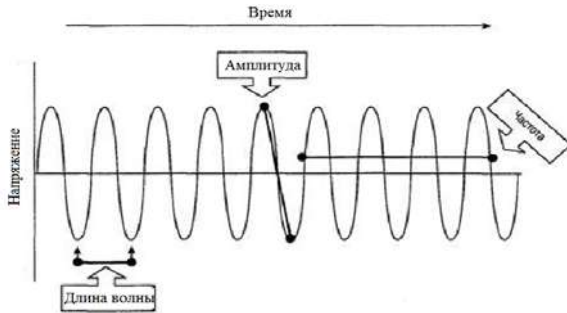


Рис. 1.1. Характеристики электромагнитного излучения

К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число. К квантовым характеристикам относятся энергия квантов.

Чем меньше длина волны λ , тем больше энергия электромагнитного излучения E , и наоборот. Энергия кванта пропорциональна частоте ν и обратно пропорциональна длине волны λ . Частота имеет размерность Гц или с^{-1} , длина волны выражается в см, мкм (10^{-4} см, 10^{-6} м), нм (10^{-7} см, 10^{-9} м). Часто употребляют волновое число $\bar{\nu}$ (также называемое частотой) (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c}\right) \cdot \nu,$$

где c – скорость света, λ – длина волны, ν – частота

Волновое число – число волн, приходящихся на 1 см длины светового луча. Волновое число прямо пропорционально частоте; шкала волновых чисел прямо пропорциональна энергии квантов излучения. С помощью специальных устройств может быть получено излучение, имеющее определенную длину волны, и, соответственно, одинаковую энергию квантов. Такое излучение называют монохроматическим. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки (табл. 1.1).

Диапазон ЭМИ, включающий ультрафиолетовую (УФ) $\lambda = 180 \div 400$ нм; видимую (ВИ) $\lambda = 400 \div 760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda = 760 \div 1500$ нм области излучения называют *оптической областью спектра*.

Таблица 1.1

Основные характеристики электромагнитного излучения

Излучение	Длина волны λ	Частота ν , Гц	Энергия перехода E , эВ
Гамма-лучи	$10^{-4} - 0,1$ нм	$4 \cdot 10^{20} - 3 \cdot 10^{18}$	$\sim 10^7$
Рентгеновское	$10^{-2} - 10$ нм	$10^{19} - 10^{16}$	$10^2 - 10^5$
Ультрафиолетовое: дальнее ближнее	$10 - 400$ нм $10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ см $2 \cdot 10^{-5} - 3,8 \cdot 10^{-5}$ см	$3 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{15}$ $1,5 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^2$ ~ 10
Видимое	$400 - 760$ нм	$8 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$	~ 10
Инфракрасное: ближнее дальнее	$760 - 10^{-6}$ нм $7,8 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$ см $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$ см	$4 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{13}$ $2 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{11}$	$\sim 10^{-1}$ $\sim 10^{-2}$
Микроволновое	10^{-3} м – 1 м	$9 \cdot 10^{14} - 9 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{-5} - 10^{-3}$
Короткие радиоволны	> 1 м	$9 \cdot 10^9 - 9 \cdot 10^6$	$10^{-7} - 10^{-5}$

1.2. Общая теория поглощения света молекулами

Когда волна сталкивается с молекулой, она может либо рассеиваться (т.е. изменить направление распространения), либо поглощаться (т.е. энергия передается молекуле).

Каждое вещество поглощает электромагнитное излучение, колебания которого имеют строго определенные частоты. При этом происходит изменение энергии молекулы, которое определяется соотношением:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{н}} = h\nu,$$

где ΔE – изменение энергии системы; $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ – энергии системы в начальном и конечном состояниях; h – постоянная Планка; ν – частота излучения.

Если энергия конечного состояния $E_{\text{к}}$ выше энергии начального состояния $E_{\text{к}} > E_{\text{н}}$ ($\Delta E > 0$), то происходит поглощение энергии, и, наоборот, при $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$ ($\Delta E < 0$) – энергия излучается. Первый случай соответствует *спектрам поглощения*, второй – *спектрам излучения*. Относительная вероятность протекания того или иного процесса

является свойством той молекулы, с которой произошло столкновение. Если произошло поглощение электромагнитной энергии света, о молекуле говорят, что она возбуждена или перешла в возбужденное состояние. Излучение и поглощение энергии молекулами происходит квантами. Область интенсивного поглощения излучения называется *полосой*. Совокупность полос представляет собой *спектр поглощения*.

Для исследования строения молекул чаще всего используются следующие области, различающиеся энергией квантов:

а) наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов в *ультрафиолетовой и видимой области (электронная спектроскопия)*;

б) меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов между атомами; такие изменения вызывают поглощение в *инфракрасной области (колебательная спектроскопия)*;

в) еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами *радиочастотного излучения (спектроскопия ядерного магнитного резонанса)*.

С точки зрения энергии переходов в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом.

1.3. Теоретические основы спектроскопических методов анализа

Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания.

Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, т.е. спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ).

Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется возбужденной. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ($h\nu$) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определенной частоты, либо тем и другим одновременно.

Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая

переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией.

Оптическая область включает три части ЭМИ: ультрафиолетовую (УФ), $\lambda = 180 \div 400$ нм; видимую, $\lambda = 400 \div 760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda = 760 \div 1500$ нм. Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 180 \div 760$ нм) обусловлена электронными переходами; в ИК-области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества. В ИК-спектроскопии излучение принято характеризовать волновым числом. Волновое число удобно тем, что оно прямо пропорционально энергии, освобождаемой при переходе, который вызывает данное излучение. Спектр поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400 \div 760$ нм) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600
Желтый	600...560
Зеленый	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

1.4. Классификация спектроскопических методов анализа

Схема, иллюстрирующая классификацию спектроскопических методов анализа, представлена на рис 1.2.



Рис. 1.2: Классификация спектроскопических методов анализа:

1 – активационный анализ, 2 – спектроскопия ЯГР, 3 – фотоэлектронная спектроскопия с УФ - возбуждением, 4 – рентгенноэлектронная, 5 – оже -спектроскопия, 6 – эмиссионная, 7 – флуоресцентная, 8 – рентгеновский электронно-зондовый анализ, 9 – спектроскопия ЯМР, 10 – спектроскопия ЯКР, 11 – спектроскопия ЯПР, 12 – микроволновая

Наиболее важные методы анализа, относящиеся к группе оптических методов анализа, представлены на схеме (рис. 1.3).

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) – основана на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества (спектров испускания или излучения), возникающих под влиянием источников возбуждений (электрической дуги, высоковольтной искры, пламя); этот метод дает возможность определять элементный состав вещества.

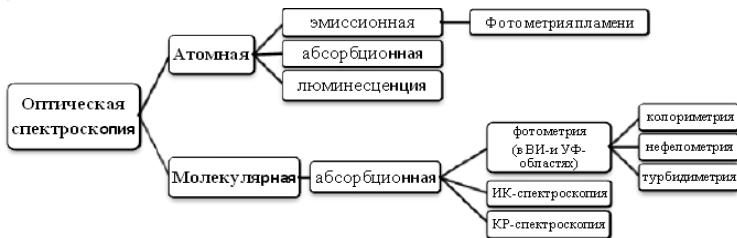


Рис. 1.3. Классификация оптических методов анализа

Фотометрия пламени – один из методов эмиссионной спектроскопии, в этом методе анализируемый раствор распыляют в пламени, что позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные металлы, а также ионы некоторых других элементов, например, галлия, индия, таллия, свинца,

марганца, меди, фосфора.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на способности атомов металлов в газовой фазе пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до 10^{-12} %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева можно определить этим методом (сурьму, висмут, селен, цинк, ртуть и некоторые другие элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени).

Люминесцентный, или флуоресцентный метод анализа основан на измерении интенсивности излучаемого веществами видимого света (флуоресценции) при облучении их ультрафиолетовыми лучами.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении молекулами веществ электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ-областях называется *спектрофотометрией*. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400-760 нм (фотоколориметрия). Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ).

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества. В турбидиметрии интенсивность света, поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии

окрашенных растворов.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

К оптическим методам анализа также относятся *рефрактометрический метод*, основанный на измерении коэффициента преломления, и *поляриметрический*, основанный на изучении вращения плоскости поляризации.

1.5. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)

Закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с толщиной слоя и концентрацией этого вещества:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl},$$

где I — интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность падающего на раствор света; ε — молярный коэффициент поглощения; C — концентрация окрашенного вещества, моль/л; l — толщина слоя поглощающего раствора, см.

Физический смысл этого закона можно выразить следующим образом. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

Если прологарифмировать уравнение закона БЛБ и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$, характеризующая поглощающую способность вещества в растворе, является важной характеристикой окрашенного раствора; её называют *оптической плотностью раствора* и обозначают буквой A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Из этого уравнения вытекает, что *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Долю прошедшего через исследуемый раствор света от интенсивности падающего света $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ называют пропусканием или *коэффициентом пропускания* и обозначают буквой T , %:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%.$$

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%), поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T.$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного (калибровочного) графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 1.4).

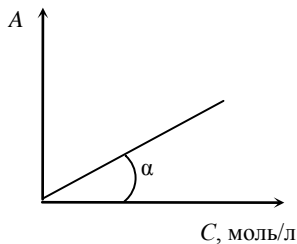


Рис. 1.4. Градуировочный график

При этом *молярный коэффициент поглощения*, ϵ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона

градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Физический смысл ε — это оптическая плотность одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\min}}{l \cdot C} \cdot \left[\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right]$$

Можно также использовать табличные данные. Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon \cong n \cdot 10^5$.

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера-Ламберта-Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ C_{\min} по формуле:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{l \cdot \varepsilon_\lambda}.$$

Полагая что $l = 1$ см и $A_{\min} = 0,005$, получим $C_{\min} = 0,005/(10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем (раствор сравнения).

Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Закон БЛБ строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями проведения;
- монохроматичность проходящего через пробу потока излучения, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения;

- строго определенные интервалы значений pH раствора. Нужный интервал pH среды создается применением буферных растворов;
- постоянство температуры.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону БЛБ в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона БЛБ могут быть физико-химические и инструментальные факторы.

Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.), а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Пример: MnO_4^- – ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме:



С ростом концентрации KMnO_4 каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации MnO_4^- , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы KMnO_4 невысоких концентраций.

Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что «монохроматизация» в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра.

Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямо пропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах – спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике при наличии экспериментально установленной графической зависимости $A=f(C)$ с использованием стандартных растворов можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

1.6. Закон аддитивности оптических плотностей

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других. Суммарное поглощение при данной длине волны A_λ равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны. Этот принцип положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. При $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$, имеем:

$$A = \sum A_i = l \cdot \sum \varepsilon_i \cdot C_i.$$

Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества – компонент 1 и компонент 2, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения полосу с максимумом при длине волны λ_1 , а компонент 2 – полосу с максимумом при длине волны λ_2 . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов (рис. 1.5).

Пример: определение содержания MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов при совместном присутствии. Кривые поглощения водных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ представлены на рис. 1.6.

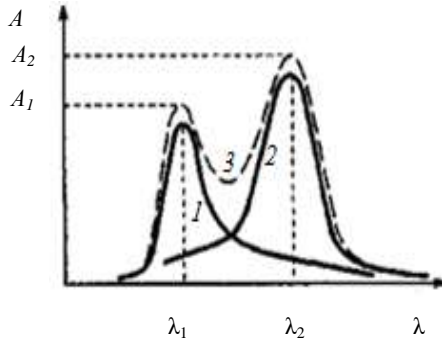


Рис. 1.5. Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии:
1 – полоса поглощения компонента 1; 2 – полоса поглощения компонента 2; 3 – суммарный спектр поглощения раствора

При $\lambda = 550$ нм раствор $K_2Cr_2O_7$ незначительно поглощает световые лучи. Оптическая плотность исследуемого раствора A_{550} обусловлена только $KMnO_4$. При $\lambda = 430$ нм оптическая плотность исследуемого раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной $KMnO_4$, и оптической плотности, обусловленной $K_2Cr_2O_7$.

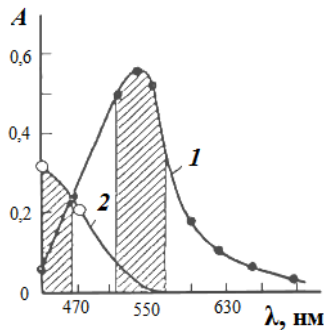


Рис. 1.6. Кривые поглощения водных растворов: 1 – $KMnO_4$, 2 – $K_2Cr_2O_7$

На фотоэлектроколориметре измеряют оптические плотности серии стандартных растворов $KMnO_4$ при 550 и 430 нм и $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см и строят три калибровочные прямые в координатах

$$A_{550} = f(C_{KMnO_4}), A_{430} = f(C_{KMnO_4}) \text{ и } A_{430} = f(C_{K_2Cr_2O_7}) \text{ (рис. 1.7).}$$

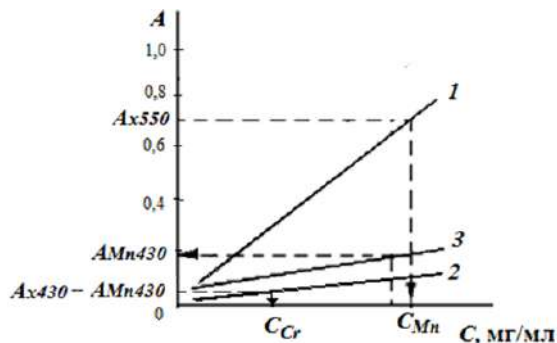


Рис. 1.7. Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих KMnO_4 (1, 2) или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3), от их концентрации (C) при длинах волны 550 и 430 нм

Зная величину оптической плотности исследуемого раствора $A_{550(x)}$, с помощью соответствующего калибровочного графика находят содержание марганца в пробе. Затем определяют величину оптической плотности $A_{430(\text{Mn})}$, используя значение содержания марганца в пробе и соответствующий калибровочный график для марганца при длине волны 430 нм. Оптическую плотность, соответствующую поглощению света бихроматом калия $A_{430(\text{Cr})}$, рассчитывают по формуле:

$$A_{430(\text{Cr})} = A_{430(x)} - A_{430(\text{Mn})}$$

С помощью калибровочного графика для хрома и величины $A_{430(\text{Cr})}$ определяют содержание хрома в пробе.

1.7. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия и фотоколориметрия)

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает спектрофотометрический и фотоколориметрический анализ.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектров поглощения молекул в оптической области или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества.

Фотоколориметрический анализ основан на сравнении интенсивности окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного окрашенного раствора определенной концентрации.

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ – один из самых старых и распространенных методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие все новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Молекулы, как и атомы, могут находиться только в определенных энергетических состояниях, например $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. Если излучение определенной длины волны проходит через вещество, не поглощаясь, то, конечно, энергетическое состояние молекул этого вещества останется без изменений. Но если излучение, т. е. лучистая энергия, поглощается, то молекулы вещества переходят из одного состояния E_1 (с меньшей энергией) в другое состояние E_2 (с большей энергией).

Энергия поглощенного фотона определяется уравнением Бора, представляемого в этом случае в следующем виде:

$$\varepsilon = \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота поглощенного излучения.

Полосы в спектре поглощения молекулы располагаются в определенных областях. Энергия молекулы состоит из трех составляющих: энергия движения электронов $E_{эл}$, энергия колебания атомов молекулы $E_{кол}$ и энергия вращения молекулы $E_{вр}$. Таким образом:

$$\Delta E = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр}$$

При изменении только энергии вращения молекулы поглощенные лучи имеют длины волн порядка 50000÷100000 нм. Наблюдаемый спектр называют вращательным; он лежит в далекой ИК-области спектра. Если изменяется энергия колебания атомов молекул, которая обычно связана и с одновременным изменением вращательной энергии, то поглощенные лучи имеют длины волн порядка 2500÷20000 нм. Наблюдаемый спектр называют колебательно-вращательным; он лежит в более близкой к видимой ИК-области. Наконец, если изменяется энергия движения электронов в молекуле, то наблюдаемый спектр называют электронным; он лежит в видимой и УФ-областях спектра.

Причины раздельного рассмотрения спектрофотометрии и ИК-спектроскопии следующие:

- различные процессы и механизмы поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ);
 - для оптических измерений в спектрофотометрии и для измерений в ИК-области используют совершенно различные приборы
- Схема фотометрического анализа представлена на рис. 1.8.

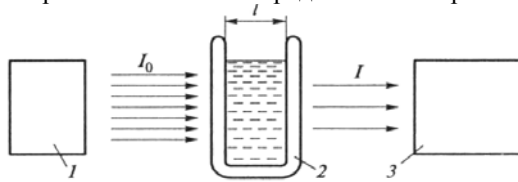


Рис. 1.8. Схема фотометрического анализа:
1 – источник излучения, 2 – кювета, 3 – детектор

При фотоколориметрическом методе анализа измеряют поглощение световых лучей широких участков видимого спектра. При спектрофотометрическом анализе измеряют поглощение монохроматического света. Спектрофотометрический анализ используется для видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областей спектра.

Связь цвета, прошедшего через раствор (окраска раствора), и цвета поглощенного светового потока представлена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Цвет раствора и длины волн света

Цвет раствора и длина волн света, прошедшего через раствор, нм		Цвет и длина волны света, поглощенного раствором, нм	
Фиолетовый	400 – 450	Желто-зеленый	550 – 575
Синий	450 – 480	Желтый	575 – 585
Зелено-синий	480 – 490	Оранжевый	585 – 620
Сине-зеленый	490 – 500	Красный	620 – 750
Зеленый	500 – 560	Фиолетовый	400 – 450
Желто-зеленый	550 – 575	Синий	450 – 480
Желтый	575 – 585	Зелено-синий	480 – 490
Оранжевый	585 – 620	Сине-зеленый	490 – 500
Красный	620 – 750	Зеленый	500 – 560

В зависимости от природы окрашенного вещества лучи с одной длиной волны поглощаются сильнее, а с другой длиной волны – слабее. В результате этого световой пучок, выходящий из раствора, окрашен в дополнительный цвет. Следовательно, визуально наблюдаемый цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенных лучей. Для характеристики окрашенных растворов различных соединений используют их спектры поглощения (кривые светопоглощения). Для получения спектра поглощения (кривой светопоглощения), построенной в координатах оптическая плотность (A) – длина волны (λ), проводят серию измерений оптической плотности раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят кривую (рис. 1.9).

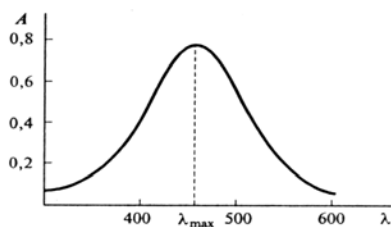


Рис. 1.9. Спектр поглощения света в видимой области

Длина волны, при которой отмечается максимум поглощения света, обозначается через λ_{\max} . При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательно проводить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это позволяет произвести количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью. Для того чтобы из всей видимой части спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути света перед поглощающими растворами помещают светофильтры.

При колориметрическом методе анализа интенсивность окрашивания (оптическую плотность) анализируемого раствора сравнивают либо с оптической плотностью раствора, концентрация которого известна (стандартный раствор), либо раствора, не содержащего определяемого вещества (раствор сравнения). Сравнение ведут визуально (метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок) или при помощи приборов, снабженных фотоэлементами, – фотоэлектроколориметров (ФЭК). При визуальном анализе

добиваются равенства оптической плотности (интенсивности окрашивания) анализируемого и стандартного растворов.

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, но в отличие от последних в спектрофотометрии, как сказано выше,

используют поглощение монохроматического света, т. е. света очень узкого интервала длин волн ($1 \div 2$ нм).

Достоинства спектрофотометрических методов при сравнении их с фотоколориметрическими следующие:

- более высокая чувствительность и точность количественного определения, а также возможность работы с «бесцветными» для глаза растворами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра;
- возможность анализа большого количества компонентов в смеси.

1.7.1. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства.

1. Источник света. В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных приборах – вольфрамовые лампы накаливания, ртутные лампы, газонаполненные водородные, штифт Нернста и глобар.

2. Монохроматор. Пучок света от источника света проходит через монохроматор (светофильтр, призма), который пропускает излучение с заданной длиной волны. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия).

Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Это обычные цветные стекла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ($\Delta\lambda = 5-10$ нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания.

Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных щелочноземельных металлов (для инфракрасной спектроскопии – NaCl, KBr, LiF). С их помощью можно получить в широком интервале длин волн свет высокой монохроматичности. Кюветы при этом изготавливают из тех же материалов. В качестве растворителей используют хлороформ, CCl_4 и

другие органические растворители.

Требования к растворителям:

- не должны поглощать свет, т.е. должны быть оптически прозрачными;
- не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом;
- хорошо растворять исследуемое вещество.

Источником монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК-областях служит лазер, который испускает излучение определенной, дискретной длины волны.

Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приемником (детектором). Это фотоэлементы в фотоколориметрах и фотоумножители в спектрофотометрах.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Аппаратура. На практике обычно определяют отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый раствор и через чистый растворитель или раствор сравнения, близкий по составу с исследуемым раствором.

Приборы, применяемые в абсорбционной спектроскопии, классифицируют следующим образом:

1. *По способу монохроматизации* светового потока: приборы с призмным монохроматором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации, называются спектрофотометрами; если в качестве монохроматора служит светофильтр – то фотоэлектроколориметры, фотометры.

2. *По способу измерения*: однолучевые с прямой схемой измерения (КФ – 77), и двухлучевые с компенсационной схемой (КФ – 3, КФК – 3, КФК – 2МП).

3. *По способу регистрации измерений*: регистрирующие и нерегистрирующие.

1.7.2. Основные приемы фотометрических измерений

Почти во всех ФХМА используются два основных методических приема.

- метод прямых измерений;
- метод косвенных измерений (метод титрования).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала), от природы анализируемого вещества и его концентрации. Аналитический сигнал – это величина, которая характеризует свойство и концентрацию вещества. Это может быть оптическая плотность, интенсивность спектральных линий и т.д. Аналитический сигнал дают нам используемые приборы.

Наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика 2) метод стандартов; 3) метод добавок. Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного (калибровочного) графика.

Закон Бугера-Ламберта-Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости A_λ от концентрации C .

Для определения концентрации вещества при помощи градуировочного графика (калибровочная прямая) готовят серию стандартных окрашенных растворов, концентрации которых охватывают область возможных определяемых концентраций. Затем измеряют величины их оптических плотностей и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Для этого по оси ординат откладывают значения оптических плотностей растворов, а по оси абсцисс – их концентрацию. Полученные точки соединяют прямой линией. В случае правильно построенного графика он представляет собой отрезок прямой, проходящей через начало координат (рис. 1.10 а).

Определение концентрации раствора при помощи калибровочного графика выполняется следующим образом (рис. 1.10 б): величина оптической плотности анализируемого раствора отмечается на оси ординат. Из этой точки проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и отсчитывают искомую концентрацию.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве последнего используют либо дистиллированную воду, либо раствор, включающий все реактивы кроме анализируемого вещества. Раствор реактива используют только в тех случаях, когда применяемый реагент обладает собственной окраской. Важным моментом выполнения фотоколориметрического анализа является измерение

оптической плотности окрашенных растворов. Для этого используют фотоколориметры различной конструкции. В зависимости от оптической схемы прибора все фотоколориметры делятся на два типа: однолучевые и двухлучевые.

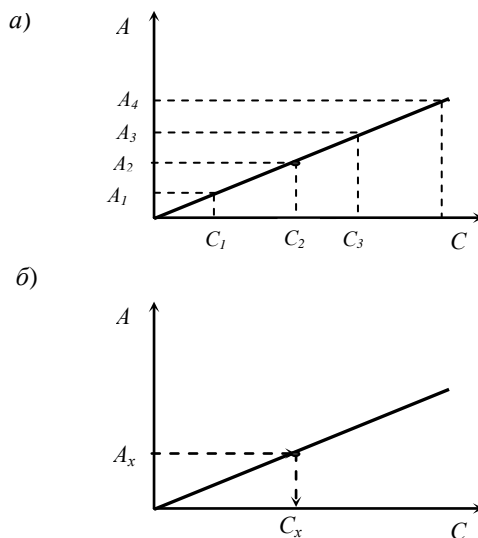


Рис. 1.10. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества (градуировочный график)

Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

Метод стандартов

Фотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении интенсивности поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве раствора сравнения можно

использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым ионом окрашенное соединение. Если добавляемый реагент и все остальные компоненты раствора сравнения бесцветны и, следовательно, не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения можно использовать дистиллированную воду. В одну колбу помещают исследуемый раствор, в другую раствор исследуемого вещества с известной концентрацией, добавляют необходимые реагенты и определяют оптические плотности растворов. Концентрацию исследуемого вещества находят по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{ст}}},$$

где A_x и $A_{\text{ст}}$ – концентрации исследуемого и стандартного раствора; A_x и $A_{\text{ст}}$ – оптические плотности исследуемого и стандартного раствора соответственно.

Метод добавок

Метод 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 $C_{\text{ст}}$ и снова измеряют интенсивность сигнала:

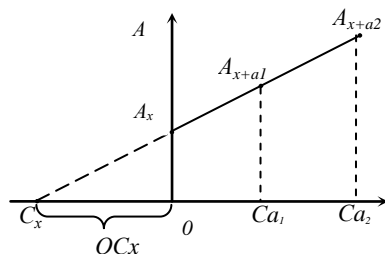


Рис. 1.11. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации исследуемого вещества

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{I_x}{I_{x+\text{ст}} - I_x} \text{ или } C_x = C_a \cdot \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

где C_x – концентрация определяемого компонента; I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы; $I_{x+\text{ст}}$ – интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

При графическом определении концентрации методом добавок строят график зависимости оптической плотности от концентрации добавки (рис. 1.11). Через полученные экспериментальные точки

проводят прямую до пересечения ее с осью концентрации. По абсолютному значению отрезка OC_x на оси абсцисс определяют концентрацию исследуемого раствора.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования измеряется 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.

1.7.3. Фотометрическое титрование

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора.

По результатам измерения строят кривую титрования в координатах $A=f(V)$, где V – объем прибавленного титранта. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности.

Фотометрическое титрование – это титрование с измерением A как на фотоколориметрах, так и на спектрофотометрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью. Пример: титрование MnO_4^- – ионов раствором $FeSO_4$ – так называемый безиндикаторный метод. Титрование проводят при $\lambda=528$ нм (аналитическая длина волны MnO_4^-) и $\epsilon_\lambda=2400$. Кривая фотометрического титрования раствора перманганата калия раствором, содержащим Fe^{2+} , представлена на рис. 1.12.

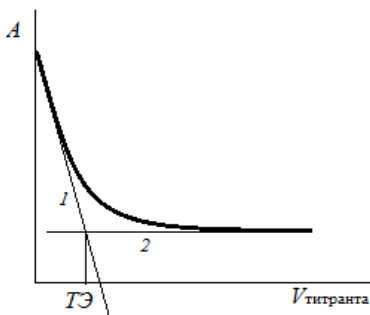


Рис. 1.12 Кривая фотометрического титрования раствора KMnO_4 раствором, содержащим Fe^{2+}

Прямые 1 и 2 соответствуют изменению A до и после точки эквивалентности.

1.7.4. Качественный и количественный анализ

Широкие полосы молекулярных спектров чаще всего не дают характеристических параметров, поэтому **качественный анализ** в молекулярной адсорбционной спектроскопии без каких-либо химических стадий затруднен.

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) находит применение для анализа продуктов нефтехимии. В других областях она используется редко из-за перекрывания полос поглощения и малой специфичности.

Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет спектроскопия в ИК-области. В основе метода – неповторимость ИК-спектра соединения.

В основе **количественного анализа** лежит закон Бугера-Ламберта-Бера

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Индекс « λ » указывает, что величины A и ϵ относятся к монохроматическому излучению длиной волны λ .

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, является: длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Длина волны. При определении одного вещества измерения ведут при λ , отвечающей максимуму полосы поглощения. При наличии

большого числа полос оптическую плотность измеряют при λ наиболее интенсивной полосы.

Оптическая плотность. Погрешности слишком велики, если

$0,01 > A_{\lambda} > 1,5$. Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет $0,1 \div 1,0$ единиц, оптимальный – $0,2 \div 0,6$ единиц: наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$. При решении некоторых задач удобнее оперировать величиной T – пропусканием, а не A_{λ} .

Толщина светопоглощающего слоя (l) Из уравнения закона БЛБ следует, что чем больше l , тем больше A и тем меньше предел обнаружения. Однако с увеличением l возрастают ошибки, связанные с рассеянием света (особенно при работе с желтыми растворами). Поэтому обычно применяют кюветы с $l < 5$ см.

Аналитическая реакция. Одной из важнейших операций фотометрических определений является превращение вещества в окрашенное соединение. Случаи, когда анализируемый раствор окрашен, сравнительно редки. Поэтому чаще всего определяемый элемент (или сложное вещество) переводят в окрашенное соединение, используя реакции окисления-восстановления или комплексообразования. Если для перевода определенного элемента в окрашенное соединение известно несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

1.8. Методы нефелометрии и турбидиметрии

Частицы могут поглощать и (или) рассеивать падающий свет. Количественный анализ, основанный на регистрации параметров рассеяния, осуществляется методами нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света (I_s), рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества.

При анализе вещество переводят в коллоидное состояние и по степени рассеяния определяют количество коллоидных частиц. Метод нашел применение при анализе белка, лекарственных препаратов, определении мутности воды, при дисперсном анализе порошков. Этот метод используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений (ВМС), формы и размеров дисперсионных систем.

В нефелометрии интенсивность потока I_s , рассеиваемого частицами, подчиняется **уравнению Релея**:

$$I_s = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4},$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; K – коэффициент пропорциональности, N – общее число частиц; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света.

Во многих случаях рассеяние увеличивается с увеличением размеров дисперсных частиц и уменьшением длины волны падающего излучения. Для частиц, диаметр которых соизмерим с λ , интенсивность рассеяния, согласно уравнению Релея, увеличивается обратно пропорционально λ^4 . При увеличении размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от λ ослабляется.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света (I_a), поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества.

При турбидиметрическом анализе регистрируется световой поток, прошедший через исследуемый раствор, содержащий частицы, и ослабленный вследствие поглощения и рассеяния света частицами. Коэффициент ослабления пропорционален концентрации взвешенных частиц и в определенном интервале концентраций подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. В турбидиметрии интенсивность света I_a , поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии окрашенных растворов.

$$I_a = I_0 \cdot 10^{-klC},$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; C – концентрация частиц, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см. k – молярный коэффициент мутности раствора, его определяют с помощью калибровочного графика в каждом конкретном случае.

При этом необходимо соблюдать условия получения коллоидных растворов и обеспечения их устойчивости, так как на размеры частиц и оптические свойства получаемых растворов оказывают влияние концентрации смешиваемых растворов, порядок и скорость смешения, температура, наличие посторонних примесей и т.д. Взвеси должны иметь малую растворимость и не оседать в процессе анализа. Для увеличения устойчивости взвесей и эмульсий анализ проводят в водно-органической среде при добавлении стабилизирующих добавок.

1.9. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)) – метод количественного элементного анализа, основанный на исследовании атомных спектров поглощения (абсорбции) электромагнитного излучения. Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента, которые являются основой качественного анализа. Количественный анализ в ААС основан на законе Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{атом}},$$

где $C_{\text{атом}}$ – концентрация атомного пара определяемого элемента.

$$C_{\text{атом}} = \tilde{k} C,$$

где \tilde{k} – коэффициент атомизации, C – концентрация определяемого вещества.

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

где k – коэффициент пропорциональности, величина полностью эмпирическая, характеризующая конкретный прибор и условия.

Установка для работы в ААС состоит из блоков (рис. 3.13):

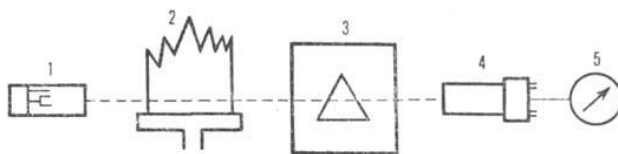


Рис. 1.13 Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор;

4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующий или показывающий прибор

– Источник резонансного излучения – обеспечивает интенсивное монохроматическое излучение просвечивающее линии определяемого элемента. Для этого применяются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

– Атоизатор – перевод пробы в атомарный пар. Применяются атоизаторы двух типов: пламенные и электротермические. *Пламенные* – распыленная проба (обычно в виде раствора) подается в пламя смеси воздуха и горючего газа (пропан, ацетилен и др.). *Электротермические* – проба помещается в графитовое устройство, разогреваемое электрическим током.

– Спектральный прибор (монохроматор) – служит для выделения аналитической линии определяемого элемента.

– Индикация и регистрация сигнала – осуществляется автоматически.

Достоинства атомно-абсорбционного анализа – простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа.

Недостатки метода – невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения и, как правило, необходимость переведения проб в раствор.

1.10. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Методы *атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)* основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами или ионами вещества в газообразном состоянии. Атомы вещества возбуждаются пламенем, искрой или электрической дугой. Возбужденные атомы или ионы, возвращаясь в нормальное или более низкое возбужденное состояние, испускают свет, который диспергирующим элементом (призмой или дифракционной решеткой) разлагается в спектр. Каждый атом имеет свой характерный спектр, анализ которого позволяет определить вид атома и его содержание в пробе.

Качественный спектральный анализ (часто спектральным анализом называют именно методы АЭС) основан на свойстве каждого элемента излучать характерный линейчатый спектр. Необходимо отыскать линии определяемого элемента по длине волны и интенсивности, а также учесть помехи, связанные с наложением линий других элементов. Спектральные линии многих элементов приведены в таблицах специальных атласов.

Количественный эмиссионный анализ основан на зависимости интенсивности спектральной линии I от концентрации C , описываемой *уравнением Ломакина-Шайбе*:

$$I = a \cdot C^b,$$

где a – коэффициент, зависящий от работы электродов, b – коэффициент, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами. Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\lg I = \lg a + b \lg C,$$

Линейная зависимость $\lg I$ от $\lg C$ удобна для построения градуировочного графика и является основой количественного спектрального анализа.

В количественном спектральном анализе обычно используют интенсивность не отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух линий, которые составляют аналитическую пару и принадлежат разным элементам. Это позволяет скорректировать требования к постоянству условий возбуждения и регистрации спектров.

Линию определяемого элемента обычно называют *аналитической линией* (или линией примеси), ее интенсивность обозначают $I_{\text{пр}}$. Вторую линию называют *линией сравнения* и выбирают так, чтобы отношение интенсивностей зависело только от концентрации определяемого элемента. В качестве линии сравнения иногда используют линию *внутреннего стандарта*, который вводят в анализируемую пробу, или линию *основы* – линию элемента, содержащегося в большом количестве в пробе. Интенсивность линии сравнения обозначают $I_{\text{осн}}$.

Отношение интенсивностей линий аналитической пары равно

$$\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{осн}}} = A e^{\frac{\Delta E}{kT}} \cdot C^b,$$

где A – вероятность перехода из возбужденного состояния в более низкое состояние; ΔE – разность энергий возбуждения аналитической линии и линии основы; k – постоянная Больцмана.

Из уравнения видно, что даже при постоянной концентрации компонентов в плазме относительная интенсивность спектральной линии зависит от температуры. Обычно подбирают линии, которым соответствуют сравнительно небольшие ΔE (не более 1 эВ) и элементы с близкими потенциалами ионизации, интенсивности линий тоже не должны резко отличаться. Пара линий, удовлетворяющая этим требованиям, называется *гомологической парой*.

В зависимости от способа оценки интенсивностей различают

следующие методы количественного спектрального анализа: 1) визуальные; 2) фотографические; 3) фотоэлектрические.

Визуальные методы. С помощью спектрального прибора по спектру можно установить количественный состав анализируемой пробы и по яркости спектральных линий оценить содержание элементов.

Фотографические методы. Спектры стандартных и анализируемых материалов снимают на фотографическую пластинку. После соответствующей обработки на пластинке остается изображение спектра - спектральные линии с различной плотностью почернения. Линии фотометрируют, строят градуировочные графики и по ним определяют содержание элемента в пробе.

Фотоэлектрические методы основаны на прямом фотометрическом определении интенсивности спектральных линий с помощью фотоэлемента или фотоумножителя.

1.10.1. Фотометрия пламени

Фотометрия пламени – оптический метод количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания.

Для получения спектров анализируемое вещество переводят в атомный пар в пламени. Термическая пламенная фотометрия – разновидность атомного эмиссионного спектрального анализа. В этом методе анализируемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя горючей смеси воздуха или N_2O с углеводородами (пропаном, бутаном, ацетиленом). При этом растворитель и соли определяемых металлов испаряются и диссоциируют на свободные атомы. Атомы металлов и образовавшиеся в ряде случаев молекулы их оксидов и гидроксидов возбуждаются и излучают световую энергию. Из всего спектра испускания выделяют характерную для определяемого элемента аналитическую линию (с помощью светофильтра или монохроматора) и фотоэлектрически измеряют ее интенсивность, которая служит мерой концентрации данного элемента. Метод позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные металлы, а также ионы некоторых других элементов, например, галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.

1.11. Люминесцентный анализ

Люминесценция (свечение) – один из видов излучения вещества, избыточного над тепловым излучением тела при данной температуре,

и обладающее длительностью не менее чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний.

От излучения нагретых тел она отличается своей неравномерностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию.

Люминесценция возникает в результате перехода электронно-возбужденных атомов, молекул, ионов, радикалов – *центров люминесценции* – в нормальное (основное) состояние. Частица преобразует поглощенную энергию в собственное излучение.

Важнейшей особенностью применения люминесцентного метода анализа является его использование для определения микропримесей. Этим методом анализа можно определить почти любой элемент, органические соединения и другие вещества.

Люминесценцию подразделяют:

по виду спектра:

- ИК (инфракрасная)
- видимая
- УФ (ультрафиолетовая)
- рентгеновская;

по способу возбуждения:

- *фотолюминесценция* – возбуждается под действием света (поглощение лучистой энергии).
- *рентгенолюминесценция* – возбуждается под действием рентгеновского излучения (экраны рентгеновских аппаратов, рентгеновские кассеты при съемке);
- *радиолюминесценция* – возникает при действии α , β -лучей и γ -излучения. Подтверждается открытием явления радиоактивности, обнаружением ионизирующих излучений;
- *катодолюминесценция* – вызывается движущимися электронами (свечение экрана телевизора);
- *триболлюминесценция* – вызывается трением;
- *электролюминесценция* – вызывается электрическим полем (свечение неоновых реклам, ламп дневного света);
- *хемиллюминесценция* – протекает при химических реакциях. Если она происходит в живых существах – биоллюминесценция (светлячки, гнилушки);
- *кристаллолюминесценция* – возбуждается процессами кристаллизации;

по длительности свечения:

- *флуоресценция* – свечение, прекращающееся сразу же после удаления источника возбуждения.

- *фосфоресценция* – свечение, продолжающееся более или менее длительное время после удаления источника возбуждения свечения.

1.11.1. Механизм возникновения люминесценции

Кванты света при воздействии на атом вещества переводят один или несколько электронов на более высокие энергетические уровни, соответствующие возбужденному состоянию атома.

Процесс возникновения люминесценции состоит из трех основных этапов:

- поглощение возбуждающей энергии, переводящее молекулы вещества в неравновесное состояние;
- преобразование поглощенной энергии внутри молекулы;
- высвечивание избыточной энергии и возвращение молекул в равновесное состояние.

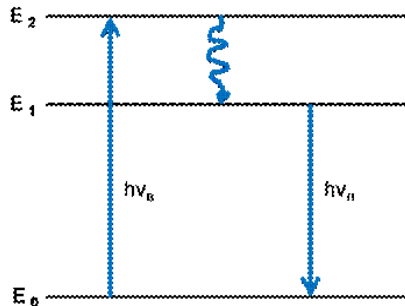


Рис.1.14. Схема возникновения люминесценции

E_0 – уровень основного состояния;

E_1, E_2 – уровни возбужденного состояния.

Вертикальными стрелками обозначают переходы электронов в результате поглощения или излучения световых квантов, причем длины стрелок пропорциональны частотам или обратно пропорциональны длинам волн. Из схемы видно, что длины волн спектра флуоресценции обычно больше, чем спектра поглощения.

При возбуждении молекул (или атомов) облучением их светом молекула переходит в возбужденное состояние. Время жизни молекулы (атома) в возбужденном состоянии составляет 10^{-8} секунды.

Если за это время молекула не передаст свою избыточную энергию другим молекулам благодаря удару, то она излучает световую энергию, переходя в основное состояние либо прямо, либо ступенчато.

При прямом переходе молекула излучает столько же энергии, сколько она поглотила, а при ступенчатом переходе – меньше.

Дезактивация электронно-возбужденного состояния молекулы может проходить в результате излучательного процесса (прямые стрелки на рис. 1.14) или безызлучательного процесса (волнистая стрелка на рис. 1.14).

1.11.2. Выход люминесценции

Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется *энергетическим* ($\varphi_{\text{эн}}$) и *квантовым* ($\varphi_{\text{кв}}$) выходами люминесценции.

Энергетический выход люминесценции - отношение излучаемой энергии люминесценции к энергии, поглощаемой при возбуждении излучения.

$$\varphi_{\text{эн}} = E_{\text{л}}/E_{\text{с}}$$

Квантовый выход люминесценции - отношение числа излучаемых квантов к числу поглощенных.

$$\varphi_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{с}},$$

где $E_{\text{л}}$ и $E_{\text{с}}$ - энергия люминесценции и энергия поглощенного света $N_{\text{л}}$ и $N_{\text{с}}$ - число испускаемых и поглощенных квантов.

Связь между $\varphi_{\text{эн}}$ и $\varphi_{\text{кв}}$ легко установить, если учесть, что энергия N квантов равна

$$E = N h \nu,$$

следовательно

$$\varphi_{\text{эн}} = N_{\text{л}} h \nu_{\text{л}} / N_{\text{с}} h \nu_{\text{с}}$$

$$\varphi_{\text{эн}} = \varphi_{\text{кв}} (\nu_{\text{л}} / \nu_{\text{с}}).$$

Из уравнения следует, что если $(\nu_{\text{л}} < \nu_{\text{с}})$, то $\varphi_{\text{эн}} < \varphi_{\text{кв}}$

Вероятности излучательных α и безызлучательных β переходов могут существенно отличаться. Если N – общее число возбужденных молекул, то число квантов люминесценции равно

$$N_{\text{л}} = N \alpha.$$

Число поглощенных квантов составит

$$N_c = N\alpha + N\beta.$$

Тогда, принимая во внимание определение квантового выхода люминесценции, получим

$$\varphi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta).$$

Вследствие многочисленности безызлучательных процессов вероятность β сравнима с вероятностью излучательных процессов α , или существенно больше ее, поэтому $\varphi_{\text{кв}} \ll 1$. Квантовый выход зависит от состава и структуры центра люминесценции, природы растворителя, температуры, наличия посторонних примесей.

Для всех частот, определяющих спектр возбуждения молекулы, находящейся в растворе, вероятности излучательных и безызлучательных переходов равны. Это объясняется тем, что процессы колебательной релаксации происходят очень быстро: за время порядка 10^{-12} с молекулы приобретают температуру окружения (среды). При этом выполняется закон *С.И. Вавилова*: квантовый выход люминесценции в растворах не зависит от длины волны возбуждающего излучения для любого ее значения в области полосы поглощения.

Измерение абсолютных значений квантовых выходов $\varphi_{\text{эн}}$ и $\varphi_{\text{кв}}$ – сложная задача. Поэтому в практике аналитических исследований измеряют так называемый *относительный выход люминесценции* Φ путем измерения интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ в зависимости от концентрации C при постоянных условиях возбуждения.

1.11.3. Тушение люминесценции

Как следует из уравнения $\varphi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta)$, увеличение вероятности безызлучательных переходов β приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции.

Тушением люминесценции называют процессы, приводящие к безызлучательным переходам энергии, поглощенной центром люминесценции.

Концентрационное тушение люминесценции описывается уравнением:

$$B = B_0 \cdot e^{-k(c-c_0)},$$

где B и B_0 – выход люминесценции при концентрации c и c_0 , c_0 – пороговая концентрация, по достижению которой развивается концентрационное тушение, k – постоянная.

С повышением температуры уменьшается выход свечения. С повышением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает вероятность безызлучательных переходов, а также вероятность диссоциации возбужденных частиц, происходящая без излучения квантов света.

На выход люминесценции оказывают отрицательное влияние многие примеси. Тушение люминесценции лежит в основе нескольких методик их определения.

Прибором для проведения люминесцентного анализа является флуориметр. Принцип действия флуориметра основан на оптическом явлении флуоресценции – свечении вещества в момент воздействия возбуждающим светом.

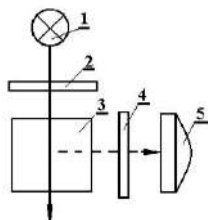


Рис.1.15. Схема флуориметра: 1 – источник излучения; 2, 4 – светофильтры; 3 – кювета с исследуемым раствором; 5 – приемник света

Свет от источника освещения 1 проходит через светофильтр 2 и падает на кювету 3 с исследуемым раствором. Приемник света 5 измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света. Светофильтр 4 пропускает свет от источника возбуждения.

1.11.4. Качественный и количественный анализ

Качественный анализ основан на способности исследуемого вещества в соответствующих условиях люминесцировать или, реже, гасить люминесценцию. Возникновение или исчезновение люминесценции обычно наблюдается визуально.

Большое значение имеет люминесцентный анализ в биологии и медицине для диагностики заболеваний, в сельском хозяйстве и

пищевой промышленности для определения жизнеспособности семян, сорт муки, стадия загнивания и др.

Количественный анализ основан на использовании соотношения $I_{\text{л}} = kc$, связывающего интенсивность флуоресценции с концентрацией флуоресцирующего вещества. Обычно применяется метод градуировочного графика на основе этого уравнения.

Практически определение компонента, образующего люминесцирующее соединение в растворе, проводят по следующей схеме:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в люминесцирующее соединение.
2. Облучение пробы источником УФ-излучения.
3. Определение интенсивности люминесценции анализируемого и стандартных растворов.
4. Определение градуировочной характеристики и расчет содержания определяемого компонента.

Люминесцентные индикаторы изменяют цвет или интенсивность люминесценции в зависимости от свойств участников реакции, pH раствора или присутствия окислителя. Применение люминесцентных индикаторов позволило решить ряд сложных аналитических задач, связанных с анализом мутных и окрашенных сред.

Флуоресцируют соединения, катионы которых образуют с данным реагентом бесцветные соединения. Например, флуоресцируют комплексы Be, Mg, Ca, Al, Zn и других катионов с многими реагентами. А комплексы с окрашенными катионами Cr, Fe, Ni, Cu и другие флуоресцируют редко. Причиной является низкое расположение энергетических уровней этих ионов.

1.11.5. Люминофоры

Люминофоры – это синтетические вещества, способные люминесцировать. Могут быть в любом агрегатном состоянии.

По химической природе люминофоры разделяются на неорганические и органические.

Органические люминофоры, выпускаемые под названием люмогенов (например, люмоген светло-желтый, люмоген оранжево-красный), – обычно довольно сложные органические вещества разнообразного строения, обладающие яркой люминесценцией под действием ультрафиолетовой и часто также коротковолновой части видимого света. Они применяются как декоративные краски, в полиграфии, для люминесцентной отбеливки тканей, в гидрологии – для люминесцентной метки песка, в люминесцентной микроскопии.

Краски из органических люминофоров обладают большей яркостью и чистотой цвета, чем обычные.

Неорганические люминофоры разделяются на следующие основные типы:

1. Люминофоры, возбуждаемые светом (фотолюминофоры) - находят разнообразные применения, например для аварийного освещения, светящихся красок, маркирующих обозначений.

2. Люминофоры для электронно-лучевых трубок электронно-оптических преобразователей (катодолюминофоры).

3. Люминофоры, возбуждаемые рентгеновскими лучами (рентгенолюминофоры). Для рентгеновских экранов визуального наблюдения применяются люминофоры с желто-зеленым свечением, соответствующей области наибольшей чувствительности глаза; для рентгенографии – люминофоры с синим свечением.

4. Люминофоры, возбуждаемые ядерными излучениями.

5. Электролюминофоры.

6. Кристаллофосфоры люминесцируют под действием света, потока электронов, проникающей радиации, электрического тока и т. д. Кристаллофосфорами могут быть только полупроводники и диэлектрики. Механизм свечения кристаллофосфоров в основном рекомбинационный. Спектр люминесценции кристаллофосфоров может меняться от ультрафиолетового до инфракрасного.

1.12. Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление, то есть преломляется (рис. 1.16).

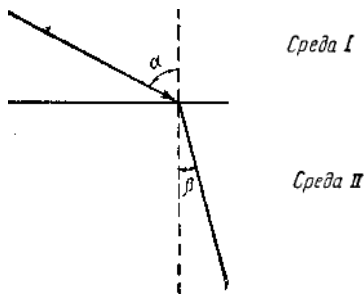


Рис. 1.16. Изменение направления светового луча

Преломление света (рефракция) обусловлено различной скоростью распространения света в разных средах. Отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) равно отношению скорости распространения света в среде I (v_1) к скорости распространения света в среде II (v_2) и является постоянной величиной для определенных двух сред:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n,$$

где n – показатель преломления среды II (по отношению к среде I).

Показатель преломления раствора зависит от природы вещества, температуры, длины волны света и концентрации.

При понижении температуры показатель преломления увеличивается, при повышении уменьшается. Измеряют показатель преломления при постоянной температуре, чаще всего при 20°C . Если температура отличается от 20° , то вносят поправку, рассчитывая ее по формуле

$$n_t = n_{20} + (20 - t) \cdot 0,0002,$$

где t – температура, при которой производилось измерение.

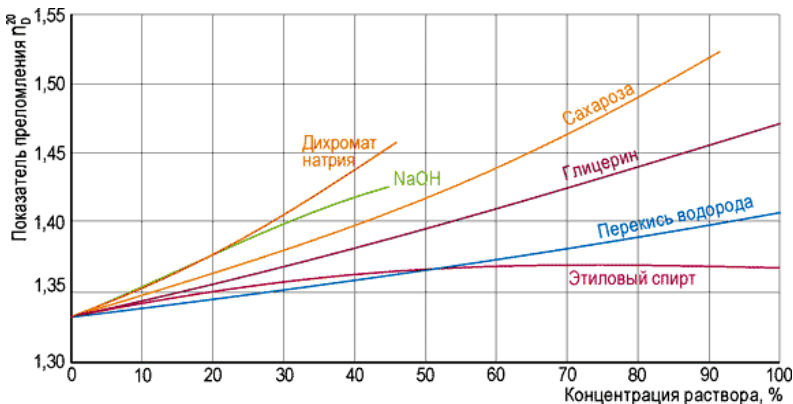


Рис. 1.17. Зависимость показателя преломления водных растворов некоторых веществ от концентрации

При точных измерениях показатель преломления определяют, используя монохроматический свет натриевой лампы. Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной

физико-химической константой, характеризующей подлинность и чистоту вещества. При количественном рефрактометрическом анализе концентрацию вычисляют по графику зависимости показателя преломления от концентрации раствора (рис. 1.17).

1.12.1. Аппаратурное оформление рефрактометрического анализа

Определение показателя преломления производят при помощи рефрактометров. Основные конструкционные элементы рефрактометра: две призмы 1, 2, между которыми помещают слой исследуемой жидкости 3, окуляр и шкала с делениями для отсчета 5 (рис. 1.18).

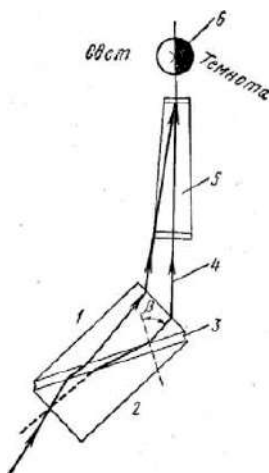


Рис. 1.18. Оптическая схема рефрактометра типа Аббе:

1, 2 – призмы; 3 – слой исследуемой жидкости; 4 – луч; 5 – окуляр; 6 – световое поле

Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы. Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр рефрактометра.

Отсчет производят с точностью до четвертого знака после запятой. Наблюдения и отсчет повторяют 2 – 3 раза. Для этого капли испытуемого вещества наносят вновь и повторяют измерения. Среднее из полученных отсчетов есть величина показателя преломления исследуемой жидкости. Расхождение между результатами отдельных отсчетов не должно превышать трех единиц в четвертом знаке.

Точность показаний рефрактометра время от времени необходимо проверять, используя жидкости с точно известными показателями преломления. Обычно это – бромнафталин, имеющий показатель преломления 1,6588 при 20° или вода с показателем преломления 1,3330 при 20°.

При отклонениях в показаниях рефрактометра прибор настраивают в соответствии с инструкцией.

Рефрактометры типа Аббе – главной и характерной частью рефрактометра является так называемый призмный блок, состоящий из измерительной и осветительной призм.

При измерении показателя преломления между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями обеих призм находится тонкий слой жидкости. Поверхность гипотенузной грани осветительной призмы изготавливается матовой.

Рефрактометр РЛУ – лабораторный универсальный рефрактометр (РЛУ) состоит из следующих конструктивных элементов (рис. 1.19): массивной станины 1 со стойкой призмного блока, зрительной трубы, шкалы с визирной трубкой. При достаточной освещенности при работе можно не пользоваться искусственным светом.

Подвижно закрепленное зеркало располагают таким образом, чтобы отраженный им свет попадал в окно осветительной призмы. Установление постоянной температуры прибора осуществляется циркуляцией воды необходимой температуры через нижнюю и верхнюю (6 и 7) полые камеры призмного блока 2, в которые вмонтированы осветительная и измерительная призмы. Вода поступает и выводится через штуцера 8. Термометр, контролирующий температуру воды, вставляют в штуцер 9. Температура воды поддерживается с точностью $\pm 0,1 - 0,2^\circ$. Пропускание воды через прибор начинают за 15 мин до начала работы.

Перед началом работы надо проверить и провести юстировку прибора. Для этого открывают затвор и разъединяют камеры призмного блока. Устанавливают грань измерительной призмы горизонтально и наносят на нее несколько капель дистиллированной воды, после чего призмный блок закрывают. Визирную трубу и окуляр зрительной трубы устанавливают так, чтобы резко было видно в поле зрения деления шкалы и перекрытия. Вращая маховик 11 алидады, устанавливают визирную линию на совпадение с делением 1,333 шкалы (показатель преломления воды при 20°). Маховик 13 компенсатора дисперсии поворачивают так, чтобы граница светлой и темной половин поля была четкой и не имела радужной окраски. Если

эта граница точно совпадает с линией полного внутреннего отражения, обозначенной на световом поле крестиком, то прибор установлен правильно.

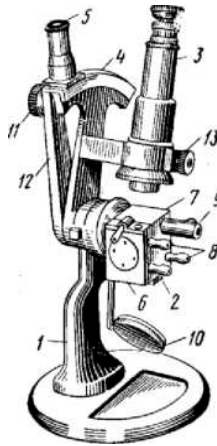


Рис. 1.19. Рефрактометр РЛУ:

1 – станина; 2 – призмный блок; 3 – зрительная труба; 4 – шкала; 5 – визирная труба; 6, 7 – полые камеры; 8 – штуцера для воды; 9 – штуцер для термометра; 10 – зеркало; 11 – маховик; 12 – алидада; 13 – маховик компенсатора

Если совмещения нет, то при помощи торцевого ключа винт в отверстии корпуса зрительной трубы поворачивают таким образом, чтобы граница света и темноты совместилась с крестиком. После проверки прибора раскрывают призмный блок и тщательно вытирают грани призм фильтровальной бумагой и тканью, не оставляющей на рабочей поверхности призм ворсинок. На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно закрывают призмный блок. Вращением маховика 11 изменяют положение призмного блока до тех пор, пока граница света и тени не войдет в поле зрения. При помощи компенсатора дисперсии 13 устраняют радужную окраску границы и совмещают граничную линию с крестиком.

По положению визирной линии на шкале производят отсчет показателя преломления. После каждого определения плоскости соприкосновения камер промывают дистиллированной водой, спиртом и вытирают.

Рефрактометр ИРФ-22 – прибор ИРФ-22 типа Аббе, выпускаемый отечественной промышленностью, имеет ряд

конструктивных особенностей, которые делают его более удобным в обращении и работу с ним менее утомительной, чем с РЛУ.

Вместо внешней секторной неподвижной шкалы в этом приборе имеется стеклянная шкала, помещенная внутри корпуса прибора. Шкала эта перемещается соответственно повороту призменного блока. Специальная оптическая система позволяет видеть в зрительную трубу шкалу показателей преломления и визирную линию одновременно с полем, где располагается крестик, с центром которого совмещается граничная линия света и темноты в процессе измерений (рис. 1.18). Пределы измерений величин показателя преломления 1,3-1,7 то есть такие же, как и у рефрактометра РЛУ.

Автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации показателя преломления n в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

Г л а в а 2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) – один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра.

Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра:

1) *ближняя инфракрасная область* (0,75-2,5 мкм), материал оптики кварц и стекло;

2) *средняя (фундаментальная) инфракрасная область* (2,5-50 мкм), используется солевая оптика (LiF, NaCl, KBr, CsI), область имеет чрезвычайно большое значение при исследовании органических соединений (в современных приборах солевая оптика заменена дифракционными решетками);

3) *дальняя инфракрасная область* (до 200 мкм) – область имеет значение при исследовании неорганических соединений. Исследуется при помощи дифракционных решеток.

При исследовании химических соединений обычно используют поглощение инфракрасного излучения в фундаментальной области 2-50 мкм ($5000-200\text{ см}^{-1}$).

Особенности метода ИК-спектроскопии:

- это неразрушающий метод;
- метод обеспечивает точные измерения, не требующие внешней калибровки;
- можно увеличить скорость, получая сканирование каждую секунду;
- можно увеличить чувствительность – быстрые сканирования суммируются, чтобы уменьшить долю случайных шумов;
- спектрометр имеет большое оптическое пропускание;
- прибор механически прост, имеется только одна подвижная часть.

2.1. Теоретические основы ИК-спектроскопии

Поглощение света веществом в ИК-области спектра связано с возбуждением колебаний атомов. Для описания колебаний в простейшей двухатомной молекуле применима модель *гармонического осциллятора движения*



Химическую связь между атомами можно представить себе как простой осциллятор. Каждый атом обладает определенной массой m_i , а связи (одинарная, двойная или тройная) обладают различной жесткостью, поэтому каждая комбинация атомов и связей обладает своей характерной частотой гармонических колебаний.

Когда объект колеблется на некоторой частоте и встречает другие колебания на точно такой же частоте, осциллятор будет поглощать энергию таких колебаний. То есть, при попадании инфракрасным светом по колеблющейся молекуле, она поглотит те частоты этого света, которые в точности совпадают с частотой её собственных колебаний. Поглотив энергию света, амплитуда колебаний атомов в молекуле станет больше. Оставшийся свет, который не был поглощен ни одним из «осцилляторов» в молекуле, пройдет через образец на детектор. Компьютер проанализирует прошедший свет и определит, какие частоты были поглощены.

Не всякое колебание молекул, приводит к появлению полосы поглощения в спектре ИК. Если при этом изменяется распределение электрического заряда и молекула представляет собой колеблющийся диполь, то такое колебание активно в ИК-спектре.

2.2. Виды колебаний молекул

Колебания подразделяются на *валентные*, при которых атомы совершают колебания вдоль связи и происходит изменение длин связей, и *деформационные*, при которых наибольшее изменение характерно для величин валентных углов.

Валентные колебания подразделяется на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, ножничные, маятниковые и др. (рис. 2.1).

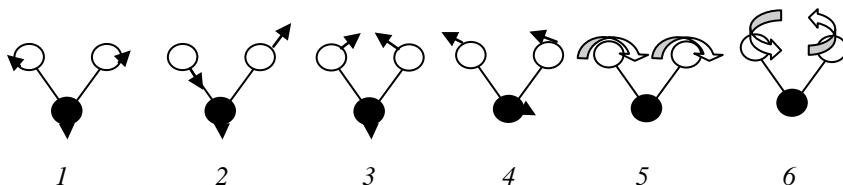


Рис. 2.1. Валентные (1, 2) и деформационные (3 – 6) колебания в группах $-CX_2$ органических соединений:

1 – симметричные; 2 – асимметричные; 3 – ножничные; 4 – маятниковые;
5 – верные; 6 – крутильные

2.3. Принципы действия ИК-спектрометров

Рассмотрим ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием. Схематично техника эксперимента представлена на рис. 2.2.



Рис. 2.2. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Термин "ИК-Фурье-спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. ИК-Фурье-

спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК-спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры веществ, полученные на ИК-Фурье-спектрометрах, не отличаются от спектров, полученных на диспергирующих ИК-спектрометрах.

ИК-Фурье-спектрометр состоит из следующих основных частей:

1. Источник излучения – лазер;
2. Интерферометр Майкельсона;
3. Кюветное отделение;
4. Детектор ИК-излучения;

5. Прибор подключен к персональному компьютеру и управляется программой.

Поток ЭМИ физически не разделяется по частотам, а разложение происходит математическим преобразованием на компьютере с помощью интерферометра. Компьютер преобразует интерферограмму в «нормальный» ИК-спектр при помощи преобразования Фурье:

$$I_{\text{интер}}(t) \xrightarrow[\text{Фурье}]{\text{преобразование}} I(\nu)$$

Спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа. Сначала регистрируется интерферограмма т.е. выходной световой поток в зависимости от разности хода разделенной на когерентные пучки входной волны от источника. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров. Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:

1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр;

2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора;

3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она

определяется непосредственно.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца.

Приготовление образцов. ИК-спектры могут быть записаны для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы. Жидкие соединения наносят в виде пленки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например KBr, NaCl). Съемка спектров поглощения порошкообразных и мелкокристаллических веществ усложнена тем, что грани частичек, расположены хаотично по направлению к падающему свету и от них происходит рассеяние света, поэтому обычно применяются растирание вещества с инертными жидкостями или прессование таблеток с бромистым калием или полиэтиленом.

2.4. Основные характеристики ИК-спектров

При поглощении веществом ИК-излучения наблюдается колебательно-вращательный спектр поглощения, так как в результате взаимодействия с фотонами $h\nu$ происходят изменения колебательно-вращательных состояний, т.е. увеличиваются амплитуды колебания связей, при этом молекулы переходят на другие уровни энергии.

Спектр поглощения представляет собой зависимость оптической плотности A или пропускания T от волнового числа $\bar{\nu}$ (см^{-1}) (рис. 2.3). Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а *волновые числа* [см^{-1}]

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda},$$

которые определяют число длин волн (в вакууме), укладываемых в 1 см. Произведение волнового числа и скорости света в вакууме ($c \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с) представляет собой частоту световой волны

$$\nu = \bar{\nu} \cdot c.$$

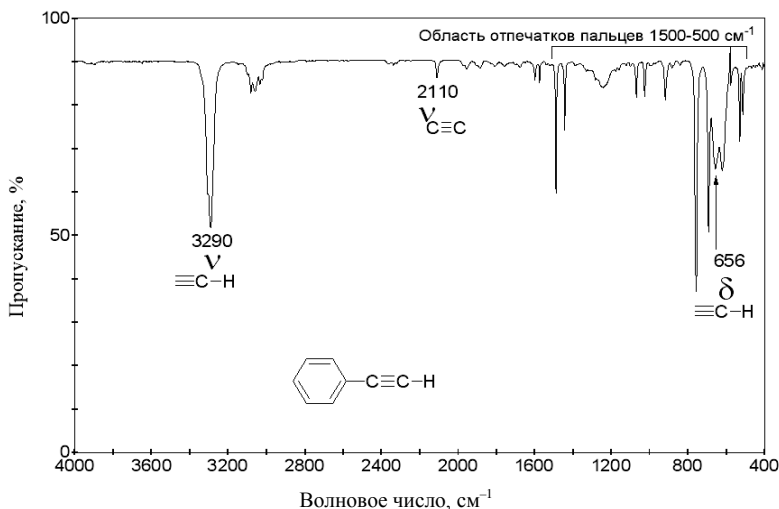


Рис. 2.3. ИК-спектр этинилбензола

Максимумы поглощения на спектральных кривых называются *полосами поглощения*.

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос.

При интерпретации спектров молекул важнейшим оказывается понятие *характеристичности колебаний*. Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются *характеристическими* или *групповыми*.

Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот.

Характеристическими являются колебания с участием атомов водорода и дейтерия, а также с участием группировок, содержащих двойные и тройные связи – OH, NH, SH, CH, C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O и др. Наборы частот характеристических колебаний сведены в корреляционные таблицы.

В средней ИК-области условно можно выделить следующие интервалы характеристических полос поглощения:

1. 4000-2500 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний с участием атомов водорода O–H, C–H, N–H, S–H;
2. 2500-2000 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и связей $\text{C}=\text{C}=\text{C}$;
3. 2000-1500 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний двойных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$;
4. 1500-500 см^{-1} – полосы поглощения деформационных колебаний в группах $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, а также валентных колебаний в группах с тяжелыми атомами F, Cl, Br, I и кислотными остатками PO_4 , SO_4 , CO_3 , NO_3 и др.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

2.5. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам

Определение состава смесей органических и неорганических соединений (качественный анализ) и установление концентраций компонентов смеси (количественный анализ) являются одними из важных задач ИК-спектроскопии.

Для проведения **качественного анализа** проб по инфракрасным спектрам необходимо провести интерпретацию инфракрасного спектра. При этом необходимо сочетание экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение инфракрасных спектров веществ в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот. Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний OH–связи.

По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи

подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

Область спектра от 1500 до 500 см^{-1} известна как область «отпечатков пальцев» (см. рис 2.3). Сюда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп C–C, C–O, C–N, а также деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям невозможно. Однако весь набор полос поглощения в этой области является индивидуальной характеристикой соединения. Совпадение всех полос неизвестного (исследуемого) вещества со спектром заведомо известного эталона является прекрасным доказательством их идентичности.

Для иллюстрации влияния строения молекулы на ИК-спектр рассмотрим спектр гексена-1 (рис. 2.4).

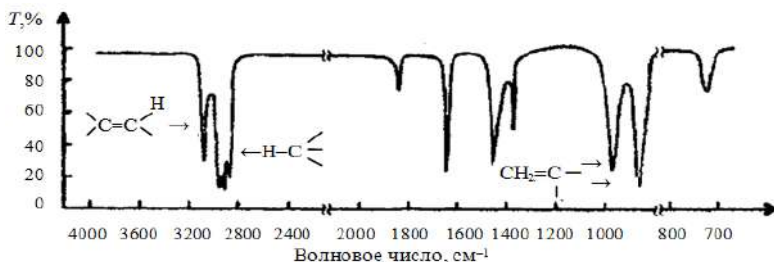


Рис. 2.4. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Почти все органические соединения обнаруживают пик или группу пиков близ 3000 см^{-1} . Поглощение в этой области обусловлено валентными колебаниями C–H. В районе валентных колебаний C–H гексена-1 наблюдается пик при 3095 см^{-1} . Пик поглощения выше 3000 см^{-1} обусловлен атомами водорода при sp^2 – гибридованном атоме углерода. ИК-спектр гексена-1 содержит также полосу поглощения при 1640 см^{-1} , связанную с валентными колебаниями кратной связи C=C. Пики около 1000 и 900 см^{-1} в спектре гексена-1, относятся к деформационным колебаниям атомов водорода при двойной связи C=C.

Кроме валентных колебаний sp^2 C–H – групп известны другие группировки, проявляющиеся при частотах выше 3000 см^{-1} . Наиболее важная из них – это O–H – группа спиртов. На рис. 2.5 представлен ИК-спектр гексанола-2.

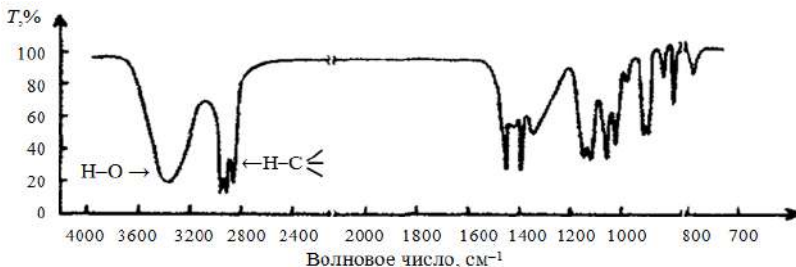


Рис. 2.5. ИК-спектр гексанола-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Карбонильная группа принадлежит к наиболее легко различимым структурным фрагментам молекул, обнаруживаемым методом ИК-спектроскопии. Валентные колебания двойной связи $\text{C}=\text{O}$ проявляются интенсивным сигналом в интервале $1800\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Этот пик ярко выражен в спектре гексанона-2, приведенном на рис. 2.6.

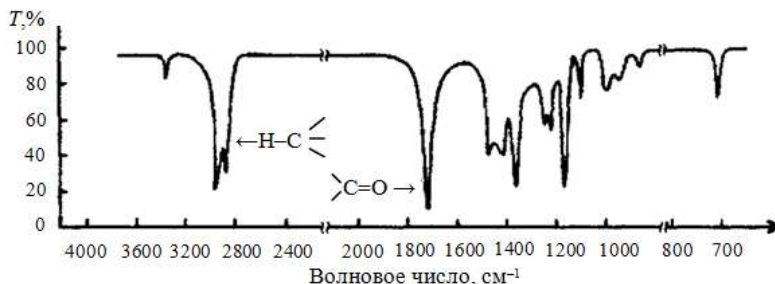


Рис. 2.6. ИК-спектр гексанона-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

Положение карбонильной полосы поглощения в спектре зависит от природы заместителей при карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$.

Ароматическое кольцо проявляется в ИК-спектре умеренным пиком валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в районе 3030 см^{-1} . Другая характерная особенность – валентные колебания ароматических углерод – углеродных связей наблюдаются обычно при 1600 и 1475 см^{-1} . Наконец, ароматическое кольцо обнаруживает интенсивное поглощение в диапазоне $800\text{--}690\text{ см}^{-1}$, обусловленное деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$.

Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются

многочисленные атласы органических и неорганических соединений и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

Идентификация веществ по инфракрасному спектру является полностью достоверной только при точном совпадении изучаемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Для проведения **количественного анализа** по инфракрасным спектрам применим основной закон спектрофотометрии (закон Бугера-Ламберта-Бера). Для раствора, содержащего несколько поглощающих веществ, справедлив закон аддитивности оптических плотностей.

Если закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется, что бывает далеко не всегда, то при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ по градуировочным графикам эталонов.

Г л а в а 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) – метод радиоспектроскопии, позволяющий изучать структуру и динамику молекул, радикалов, ионов в конденсированных и газовой фазах вещества.

Метод основан на *явлении магнитного резонанса* – избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне, и обусловлен магнитными свойствами частиц (ядер).

ЯМР-спектроскопию по своему распространению можно сравнивать, пожалуй, только с ИК-спектроскопией, хотя круг исследуемых методом ЯМР объектов несколько ограничен, так как не все ядра обладают магнитным моментом. Спектры ЯМР высоко характеристичны и по своей неповторимости, сравниваются, как и колебательные спектры, с отпечатками пальцев. Это связано с тем, что вид и характеристики спектра ЯМР зависят от взаимодействия ядер и электронов, т. е. от структуры всей молекулы.

Важнейшие области применения ЯМР-спектроскопии:

1. Изучение строения и свойств органических и неорганических соединений.
2. Изучение динамических свойств молекул (таутомерия, изомерия).

3. Исследование процессов (кинетика, термодинамика, титрование).

4. Определение структуры биомакромолекул.

5. Визуализация объектов живой и неживой природы (ЯМР-томография):

- мониторинг процессов, происходящих в живом организме (in-vivo спектроскопия);

- исследование функциональной активности мозга (f-MRI).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – это то же самое, что и используемый в медицине метод ОМР (отображение магнитного резонанса) или МРТ (магнитная резонансная томография). Было решено изменить название для метода, используемого в медицине, поскольку слово *ядерный* могло испугать пациентов. Но бояться здесь нечего, поскольку в ЯМР и ОМР для получения данных используются безвредные радиоволны, а не гамма-излучение, возникающее при ядерном взрыве (рис. 3.1).

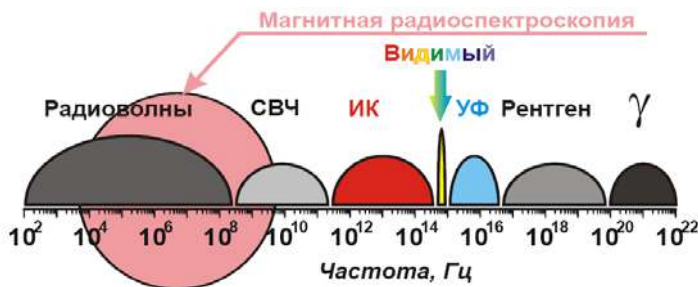


Рис. 3.1. Диапазоны электромагнитного излучения

3.1. Теоретические основы метода ЯМР-спектроскопии

Все ядра обладают положительным зарядом и постоянно вращаются. Движущийся заряд создает магнитное поле, т.е. имеет магнитный момент. В отсутствие внешнего магнитного поля эти маленькие магнитики направлены случайным образом (рис. 3.2 а), но если поместить их в однородное магнитное поле, магнитные моменты все выстроятся по полю (рис. 3.2 б), при этом наблюдается разделение ядер на 2 группы в соответствии с распределением Больцмана. Результирующий ядерный магнитный момент является причиной появления макроскопической намагниченности (рис. 3.2 в).

Однако вращение ядра не такое простое и плоское, как например

вращение карусели. Термическое движение молекулы создает крутящий момент, который заставляет магнитный момент покачиваться. Когда магнитный момент наклонен в сторону от приложенного магнитного поля, то можно обнаружить некоторый магнитный момент в направлении перпендикулярном (90°) приложенному магнитному полю. Когда радиоволны попадают на вращающееся ядро, то оно наклоняется еще больше, а иногда может и вовсе перевернуться (рис. 3.2 з).

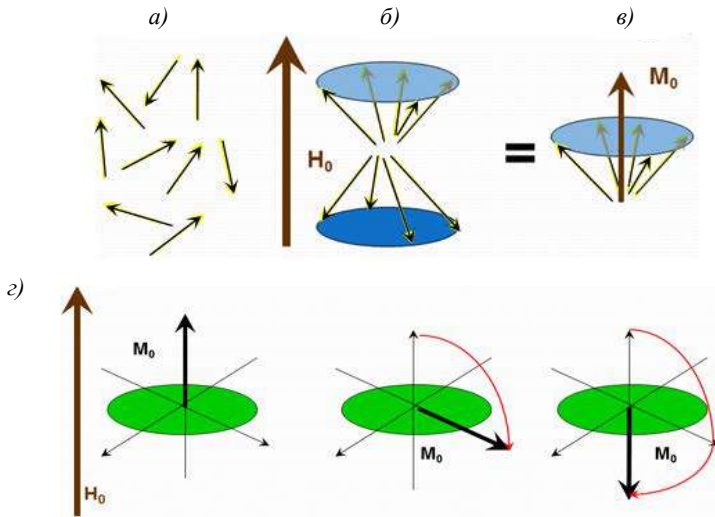


Рис. 3.2. Схема пространственного поведения ядер в магнитном поле:
 H_0 – напряженность магнитного поля, M_0 – намагниченность образца

Электроны вращаются вокруг ядра только по определенным орбитам и имеют определенные дискретные значения энергии. Энергия, освобождающаяся или поглощающаяся при переходе электрона с одной орбитали на другую, проявляется в виде электромагнитного колебания. Частота этого колебания зависит от разности энергий обеих орбит:

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE – разность энергий двух уровней, h – постоянная Планка, ν – частота электромагнитного колебания.

Данное явление типично для микромира.

Квантование проявляется также и в поведении магнитных ядер

атомов в магнитном поле.

Переход с одного уровня на другой здесь равнозначен изменению направления, т.е. переориентации спина (рис. 3.3).

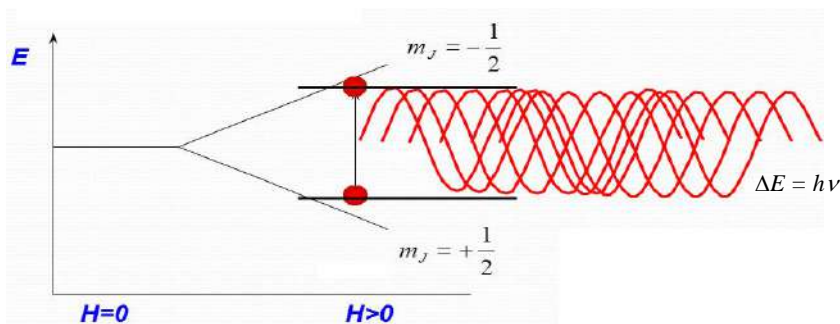


Рис. 3.3. Расщепление энергетических уровней ядра в магнитном поле (эффект Зеемана)

При этом поглощается или выделяется энергия в виде электромагнитного излучения с частотой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma \cdot H_0$$

Данное уравнение является *условием резонанса*, где γ – гиромагнитное отношение (свойство ядра), H_0 – напряженность магнитного поля.

Для ядер атомов каждого элемента существует своя частота, при которой ядра резонируют в постоянном магнитном поле, т.е. переходят с одного энергетического уровня на другой. Если на ядро, находящееся в магнитном поле H_0 , подействовать переменным магнитным полем H_1 с данной частотой, то можно действительно вызвать такие переходы.

Это означает, что необходимо "попасть" в атом углерода радиоволной с частотой отличной от той, что необходима ядру водорода, чтобы заставить его перевернуться. Однако одинаковые атомы в различных окружениях, как например, атом водорода, прикрепленный к атому кислорода и тот же атом водорода, присоединенный к атому углерода, тоже будут переворачиваться на различных частотах. Понятно, что два различных атома, таких как углерод и водород, резонируют на разных частотах, поскольку они различны, но почему два одинаковых атома в различном окружении

обладают резонансом на различных частотах? Ответом является *экранирование* (рис. 3.4).

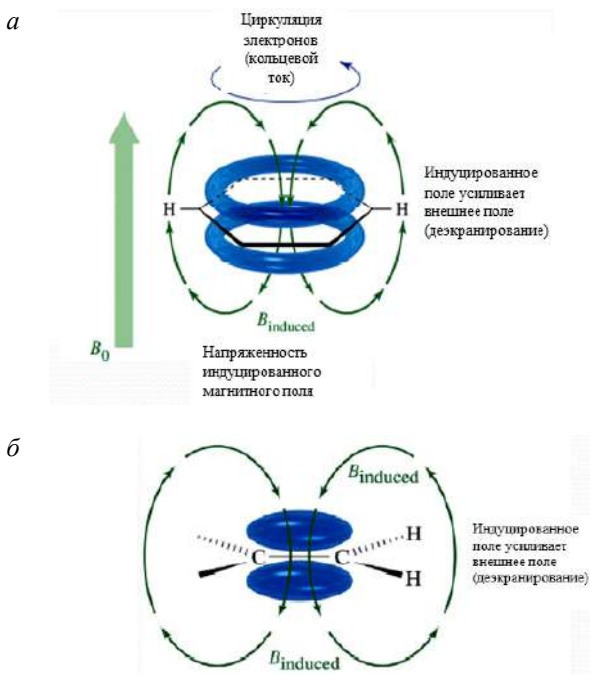


Рис. 3.4. Экранирование:

а – ароматические протоны (~6-8 м.д.); *б* – винильные протоны (~5-6 м.д.)

Электроны, которые окружают вращающееся ядро, тоже вращаются и обладают зарядом, а вращающийся заряд создает магнитное поле. Это поле противодействует внешнему магнитному полю. Это уменьшает величину внешнего магнитного поля, которое достигает ядра. Другими словами, электроны "экранируют" ядро от полного приложенного магнитного поля. Таким образом, в ЯМР-спектроскопии, при облучении ядра электромагнитным излучением радиодиапазона, ядро и его магнитное поле будут поворачиваться (то есть возникает ядерный магнитный резонанс).

Наблюдая за тем, на какой частоте переворачиваются различные ядра, можно определить структурную формулу молекулы.

3.2. Принцип работы ЯМР-спектрометра

"Сердцем" ЯМР-спектрометра является мощный магнит (рис. 3.5 а). Большая часть ЯМР-спектрометра – просто большой "холодильник", заполненный двумя очень холодными жидкостями, жидким азотом и жидким гелием. Жидкий гелий находится в самой центральной части холодильника, и он охлаждает сверхпроводящую катушку, которая создает магнитное поле при -269°C , а все это окружено жидким азотом, который предотвращает слишком быстрое испарение жидкого гелия.

При растворении образца в качестве растворителя используют *дейтерированную воду*. Т.е. часть атомов водорода в молекуле растворителя заменена атомами дейтерия. У атома водорода ядро состоит из единственного протона, а у дейтерия – из протона и нейтрона. Это необходимо, чтобы "привязать" ЯМР к фиксированной частоте, и избежать систематической ошибки.

Образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем выводится на компьютер. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Из физики известно, что магнит, движущийся внутри проволочной катушки, вызывает перемещение зарядов в этой катушке. Поэтому когда магнитное поле ядра поворачивается, это вызывает появление в проволоке тока, который может быть зафиксирован компьютером, где и происходит анализ поступившей информации.

Информация на выходе из спектрометра выглядит примерно так, как показано на рис. 3.5 б.

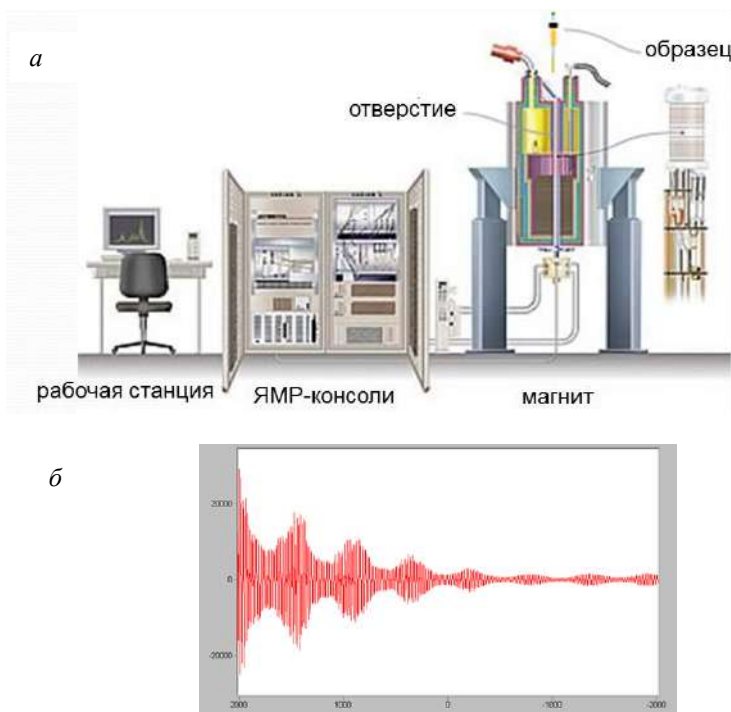


Рис. 3.5. ЯМР-спектрометр:
 а – общий вид; б – свободное затухание индукции

Результат, представленный на рис. 3.5, называется *свободным затуханием индукции* (СЗИ). Он выглядит так потому, что когда на ядра действует электромагнитный импульс, то спины одинаковых ядер группируются вместе, а после того, как импульс закончился, они медленно расходятся в разные стороны, поэтому сигнал затухает.

Интерпретировать подобную зависимость сложно, поэтому используют математическую операцию, называемую *преобразованием Фурье*. Это операция, в результате которой зависимость сигнала от времени превращается в его зависимость от частоты:

$$I_{\text{интегр}}(t) \xrightarrow{\text{преобразование Фурье}} I(\nu)$$

После преобразования, получается спектр, представленный на рис. 3.6.

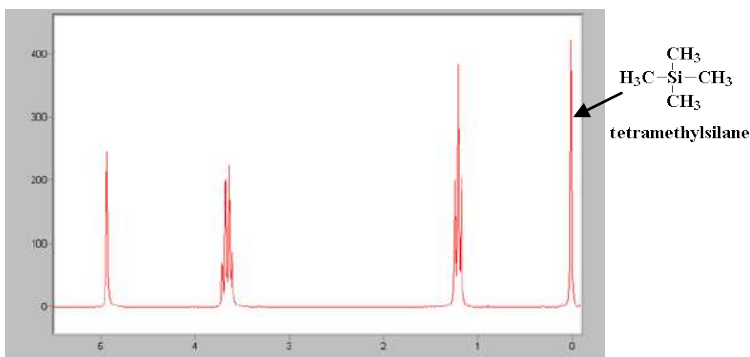


Рис. 3.6. Образец ЯМР-спектра

Пики на изображении спектра – это сигналы поглощения энергии внешнего прикладываемого магнитного поля ядрами вещества. Прежде, чем определить, какой из пиков соответствует определенному ядру, необходимо задать масштаб для химических сдвигов (пиков) спектров. Для того чтобы проградуировать шкалу спектра, необходим некий стандарт. Таким стандартом часто служит тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ или ТМС. Справа на рис. 3.6 представлена его структура. ТМС используется потому, что это одна из наиболее сильно экранированных молекул, а все ее протоны эквивалентны. Поэтому эта молекула должна проявиться в спектре как единственный пик, который может потом быть использован для задания точки отсчета в спектре. Этот пик находится в нулевой точке графика.

Существует много различных ядер, которые можно наблюдать методом ЯМР-спектроскопии: ^1H (протон), ^{13}C (углерод 13), ^{15}N (азот 15), ^{19}F (фтор 19) и многие другие. ^1H и ^{13}C используют чаще всего. Мы рассмотрим **метод ПМР** для ^1H (*протонно магнитный резонанс*), поскольку именно в этом случае наглядно проявляются свойства ЯМР-спектроскопии.

3.3. Основные характеристики и принципы расшифровки ПМР-спектров

Спектры ПМР характеризуются основными параметрами:

1. *Площадь пика* сигнала либо *интенсивность сигнала* – показывают относительное содержание протонов каждого вида в молекуле.
2. *Химический сдвиг* – зависит от степени экранировки ядер

электронами.

3. *Спин-спиновое расщепление линии* – зависит от количества магнитных ядер в непосредственной близости от поглощающего ядра.

4. *Ширина линии* – определяется временем релаксации ядер, которое в свою очередь зависит от взаимосвязей ядер и электронов.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения называется **химическим сдвигом (δ)**, т.е. это расстояние между резонансными сигналами различных протонов (рис. 3.7). Химический сдвиг измеряется в относительных единицах, называемых «миллионными долями» (м.д. или ppm).

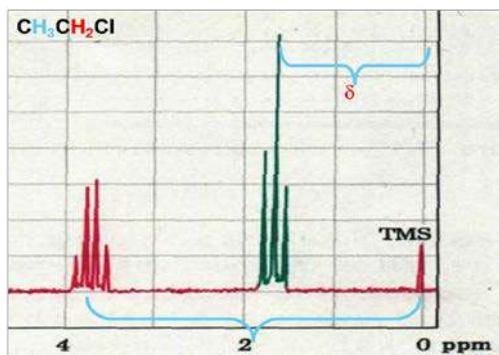


Рис. 3.7. Характеристики ПМР-спектра

Для определения химического сдвига резонансных сигналов используют простую методику: помещают в ампулу с исследуемым образцом капилляр со стандартным веществом (эталоном) и получают в спектре сигнал от стандартного вещества и сигнал от исследуемого. Химический сдвиг δ определяют следующим образом: положение линии стандартного вещества принимают за нуль и δ вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0}, [\text{м. д.}]$$

где Δ – расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, Гц; ν_0 – фиксированная частота радиочастотного источника, МГц (например, 60 МГц для спектрометра TESLA БС-467).

В ПМР-спектроскопии в качестве эталона чаще всего используют $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (тетраметилсилан, TMS), дающий интенсивный одиночный сигнал в стороне от большинства иных сигналов.

Химический сдвиг (δ) сигнала атомов водорода, входящих в

состав TMS, по определению равен нулю: $\delta=0,00$.

Величина химического сдвига каждого типа атомов водорода лежит в определенном интервале (рис. 3.8).

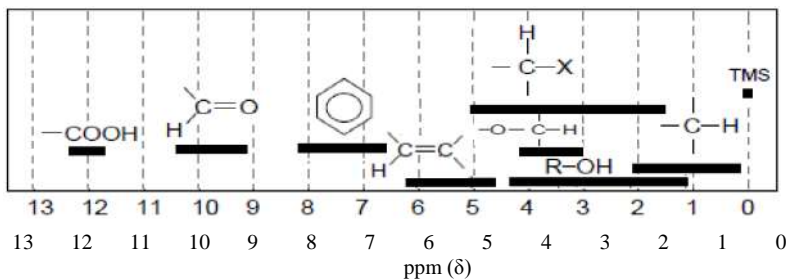


Рис. 3. 8. Химические сдвиги различных атомов водорода

Ядра химически идентичных атомов водорода поглощают излучение одной и той же частоты (рис. 3.9).

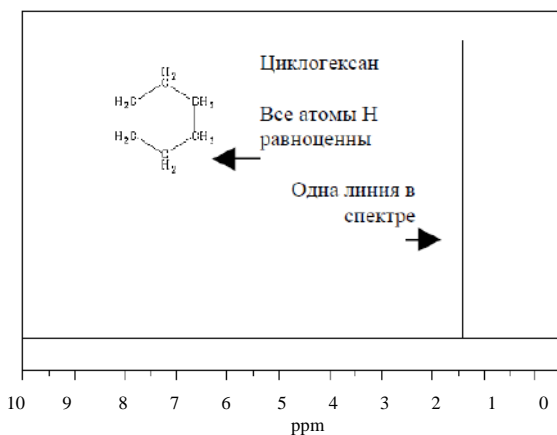


Рис. 3.9. ПМР-спектр низкого разрешения для циклогексана

Ядра химически различающихся атомов водорода поглощают излучение разной частоты (рис. 3.10).

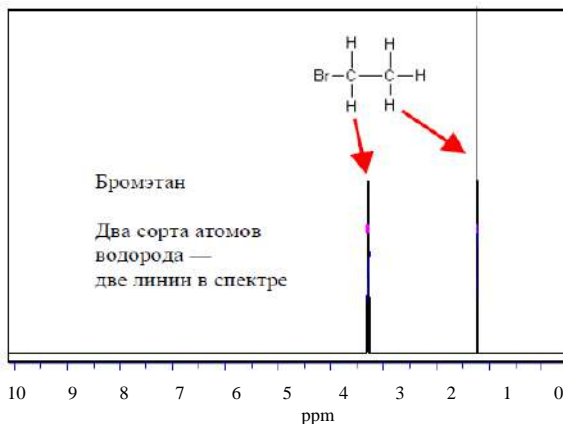


Рис. 3.10. ПМР-спектр низкого разрешения для бромэтана

В спектрах ЯМР низкого разрешения, которые представлены на рис. 3.9, 3.10, каждой группе идентичных атомов ^1H соответствует один сигнал. В спектрах ЯМР высокого разрешения обнаруживаются более тонкие эффекты. При практически том же химическом сдвиге, при котором в спектре низкого разрешения наблюдается одиночный пик (*синглет*), в спектре высокого разрешения может находиться *мультиплет* – группа пиков, расположенных очень близко друг возле друга. Сигнал может расщепляться на два (*дублет*), три (*триплет*), четыре (*квартет*) и большее число пиков. Подобное расщепление сигналов обусловлено взаимодействием неэквивалентных ядер водорода (протонов). Это *спин-спиновое взаимодействие*, которое осуществляется через электроны химических связей, соединяющих ядра атомов.

В качестве примера рассмотрим спектры для бромэтана низкого разрешения (см. рис. 3.10) и высокого разрешения (рис. 3.11).

Мультиплет (расщепление линий) появляется от того, что на энергетическое состояние данного протона влияют магнитные моменты иных близко расположенных протонов – происходит расщепление энергетических уровней. Поскольку энергия таких взаимодействий очень мала, этот эффект можно обнаружить только в спектре высокого разрешения. Химически одинаковые протоны не расщепляют энергетические уровни друг у друга.

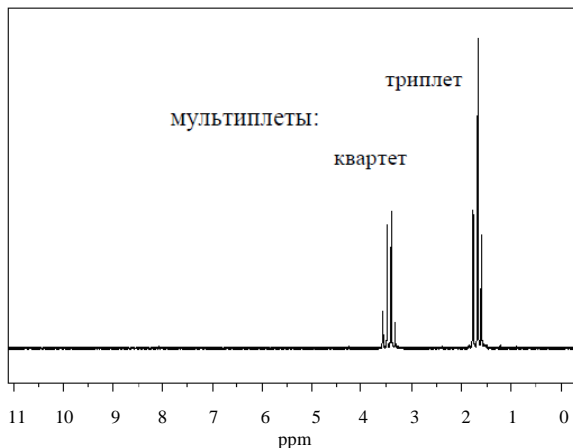


Рис.3.11. ПМР-спектр высокого разрешения для бромэтана

Расщепление происходит согласно правилу, которое называется «правило $n + 1$ », оно заключается в том, что количество пиков в мультиплете, которое мы видим для каждого типа водорода равно количеству (n) атомов водорода на соседних ядрах (химически иных протонов) плюс единица.

Рассмотрим правило мультиплетности на примерах.

Пример 1. 1,1,2-Трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – метиленовые (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и метиновый (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $\delta(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м.д., как показано на рис. 3.12.

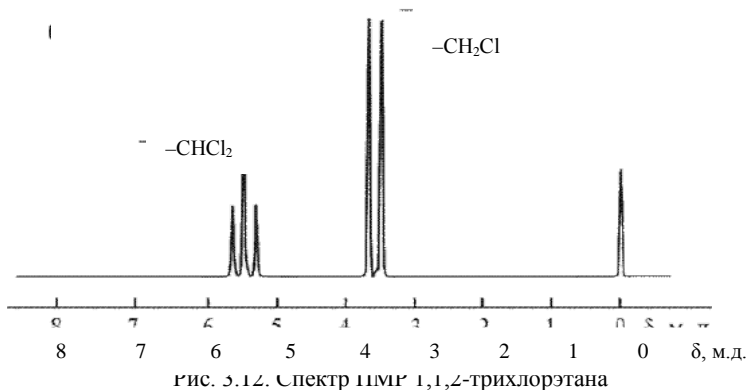


рис. 3.12. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три

пика (триплет).

Пример 2. На рис. 3.13 приведен спектр ПМР 1,1-дихлорэтана ($\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$). Метильные протоны $-\text{CH}_3$ в спектре характеризуются дублетом с центром при $\delta=2,0$ м.д., метиновый протон $\text{Cl}_2\text{CH}-$ дает квартет с центром при $\delta=5,9$ м. д.

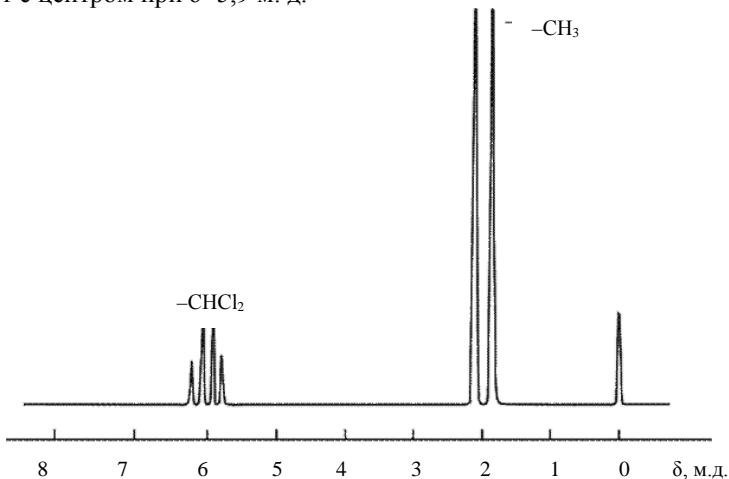


Рис. 3.13. Спектр ПМР 1,1-дихлорэтана

Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквивалентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга, что подтверждается следующими примерами (рис. 3.13, 3.14).

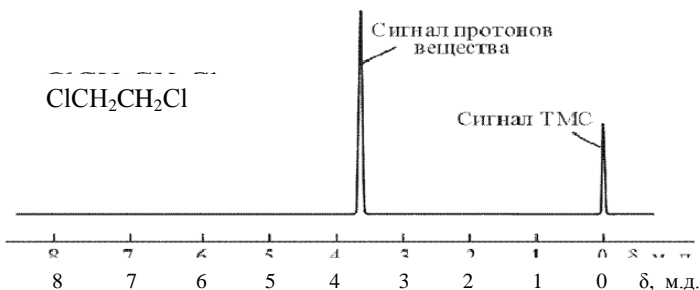


Рис. 3.14. Спектр ПМР 1,2-дихлорэтана

Пример 3. В 1,2-дихлорэтane $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны эквивалентны, в спектре будет один сигнал в виде синглета. Значение

химического сдвига δ (CH_2Cl)=3,69 м.д. (см. рис. 3.13).

Пример 4. Вещество 2,3-диметилбутан (CH_3)₂CHCH(CH_3)₂ состоит из двух изопропильных групп. Сигналы эквивалентных протонов четырех CH_3 -групп расщепляются протонами метиновых групп в дублет. В свою очередь сигнал метинового протона расщепляется шестью вицинальными протонами метильных групп в гептет (рис. 3.15).

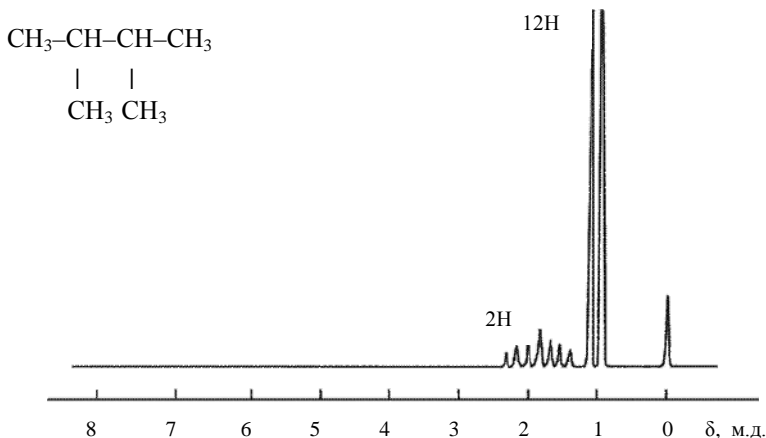


Рис. 3.15. Спектр ПМР 2,3-диметилбутана

С помощью спектров ПМР можно различать изомеры веществ (имеющих одинаковую молекулярную формулу). Например, спектры изомеров 1,1-дихлорэтана (см. рис. 3.13) и 1,2-дихлорэтана (см. рис. 3.14) совершенно различны.

Пример 5. Спектр вещества состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, принадлежащий 1,1,2-трихлорэтану (см. рис. 3.12), содержит два сигнала: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,5$ м. д. (дублет) и $\delta(\text{CHCl}_2)=5,5$ м. д. (триплет). Спектр изомерного ему 1,1,1-трихлорэтана содержит один синглет от эквивалентных протонов метильной группы $\delta(\text{CH}_3)=2,7$ м. д.

Итак, спектры ПМР предоставляют весьма наглядные и информативные сведения о составе и строении вещества. Они универсальны – применимы ко всем классам органических соединений.

Существуют справочные таблицы, в которых указан диапазон химических сдвигов протонов разных видов. По ним можно определить, в какой области спектра дает сигнал тот или иной протон.

Г л а в а 4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Общая характеристика

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых (подвижная фаза) перемещается в определенном направлении относительно другой (неподвижной фазы). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга.

Хроматографические методы занимают видное место для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительной особенностью хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ученый Цвет М.С. опубликовал работу «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», положившей начало хроматографии.

Сущность метода по Цвету: «При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцвеченный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим...»

Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван колоночной хроматографией.

В 1938 г. Измайллов Н.А. с сотрудниками предложил проводить разделение смеси веществ на пластинке, покрытой тонким слоем адсорбента – тонкослойная хроматография, позволяющая проводить микроанализ биологических веществ. Она основана на различии скоростей перемещения компонентов анализируемой пробы в плоском тонком слое сорбента при движении по нему растворителя (элюента) под действием капиллярных или гравитационных сил. Разделение в этом методе осуществляется посредством многократного пересечения

молекулами вещества границы фаз, т.е. вследствие многократного повторения акта распределения вещества между ПФ и НФ. ПФ – подвижная фаза, НФ – неподвижная фаза (сорбент). Ее разновидность – бумажная хроматография.

Распределительная хроматография (1945 г.) основана на различии в распределении компонентов пробы между двумя компонентами системы, содержащей не смешиваемые жидкие фазы – подвижную фазу и неподвижную, которая нанесена на твердый носитель. Компоненты смеси распределяются между жидкими фазами в соответствии с их родством к этим фазам.

В настоящее время одним из важнейших направлений хроматографии является ионообменная, которая была предложена в 1947 г. Она основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом – специальным веществом, которое вводится в НФ, превращая ее тем самым в ионообменник.

Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Неподвижная фаза, в которой поглощаются разделяемые вещества, называется *сорбентом* (рис. 4.1). Сорбент представляет собой твердое вещество или слой жидкости, нанесенный на твердый носитель.

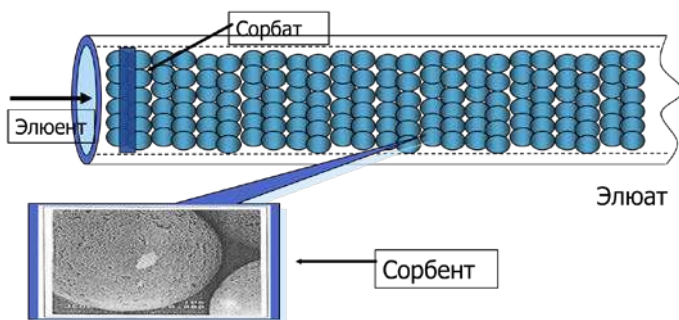


Рис. 4.1. Терминология хроматографического процесса

Сорбат – поглощаемые неподвижной фазой вещества.

Элюент – подвижная фаза, которая может быть жидкостью или газом.

Элюат – поток жидкости или газа, прошедший слой сорбента.

4.2. Сорбционные процессы

Сорбцией (sorbeo – лат. – поглощаю, втягиваю) называется поглощение газов, паров растворенных веществ твердыми и жидкими поглотителями. (пример – крашение материала).

Обратный процесс называют *десорбцией* – отдача сорбированного вещества (пример – обесцвечивание вещества при стирке).

В зависимости от природы сорбционных процессов их подразделяют на адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию.

Адсорбция – поглощение растворенных или газообразных веществ (адсорбата) на поверхности твердого или жидкого тела (адсорбента).

Абсорбция – поглощение веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы.

Абсорбция широко применяется в химической технологии. Если адсорбция сопровождается образованием химических соединений, то процесс называют хемосорбцией.

Таким образом, *хроматографический процесс* – это ряд многократных актов сорбции и десорбции, а также растворения и элюирования, которые каждый раз приводят к новому равновесному состоянию.

Компоненты удерживаются той или иной фазой в зависимости от своих свойств, т.е. чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, то при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т.д.

4.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Фактическое количество адсорбированного вещества (газа) твердым телом является сложной функцией различных параметров, таких как площадь твердой поверхности, число активных центров на единицу площади, прочность связи вещества с твердой поверхностью, температура и т.д. Поэтому количество адсорбированного вещества (x) на один грамм твердого адсорбента (m), характеризующих адсорбцию ($x/m = a$), обычно относят к концентрации вещества при помощи эмпирических соотношений, таких как изотерма Ленгмюра.

Изотерма адсорбции – это графическая зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции a) от концентрации C (парциального давления P) при постоянной температур (рис. 4.2 a). Изотерма представляет собой основную характеристику

адсорбционной способности сорбента.

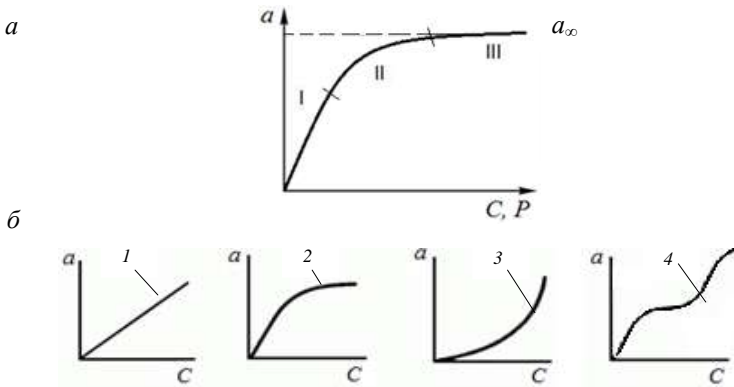


Рис. 4.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра (а), типы изотерм адсорбции (б)

Адсорбционное уравнение Ленгмюра имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC},$$

где a – адсорбция; a_{∞} – предельная адсорбция, емкость монослоя, K – константа адсорбционного равновесия; C – концентрация.

Если $C \ll 1$, то $a = a_{\infty} KC$, т.е. получаем уравнение прямой, выходящей из начала координат (участок I см. рис.4.2). В области средних концентраций (участок II см. рис.4.2) применяют полное уравнение Ленгмюра. Если $C \gg 1$, то $a = a_{\infty}$, то получаем уравнение прямой, параллельной оси абсцисс (участок III). То есть при малых концентрациях адсорбция прямо пропорциональна концентрации; при больших концентрациях – она является постоянной величиной, так как происходит насыщение поверхности адсорбента. То есть дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции. По изотерме адсорбции можно найти емкость монослоя a_{∞} .

На практике встречаются три типа изотерм адсорбции: линейная (1), выпуклая (2) и вогнутая (3) (рис. 4.2 б). Выпуклая изотерма адсорбции является наиболее общим случаем; на начальном участке изотерма изогнута относительно оси концентрации, после достижения насыщения, возможна дальнейшая адсорбция выше этого уровня, что дает изотерму полимолекулярной адсорбции (4).

Каждому адсорбенту присуща своя изотерма, т.е. она является основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. Адсорбция уменьшается с повышением температуры и, наоборот. При поглощении молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, уменьшает его адсорбируемость и искажает тип изотерм. Поэтому в таких случаях выбирают растворитель с наименьшей сорбционной способностью по отношению к сорбенту.

4.4. Классификация хроматографических методов

В основе классификации методов хроматографии лежат следующие критерии:

- конечная цель процесса;
- агрегатное состояние фаз;
- природа элементарного (единичного) акта взаимодействия, т.е. механизм разделения;
- аппаратное оформление процесса;
- способ проведения анализа.

Рассмотрим каждый из перечисленных вариантов более подробно.

1. Конечная цель процесса. Хроматографию можно рассматривать как гибридный метод, в котором технологический процесс представляет собой часть аналитической системы, сочетающей разделение и измерение. В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т.п.

В случае анализа хроматография может применяться в сочетании с другими физико-химическими методами.

2. Агрегатное состояние фаз. Обычно, данный критерий является основным, так как природа элементарных актов сорбции-десорбции на твердой и жидкой фазах принципиально различна.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (ПФ) различают жидкостную (ЖХ) и газовую хроматографию (ГХ).

В *жидкостной хроматографии* роль неподвижной фазы (НФ) обычно играет сорбент (твердое вещество, слой жидкости на твердом носителе, гель), а в качестве ПФ используется растворитель (элюент). В зависимости от вида сорбента различают *жидкостно-жидкостную* и *жидкостно-твердофазную*. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной. Процесс разделения в ЖХ в значительной степени определяется составом ПФ, в качестве которой используются различные вещества, при этом для каждого случая необходимо подбирать подходящую систему разделения.

В *газовой хроматографии* в качестве носителя пробы – ПФ – выступает газ, а в основе – процессы распределения между фазами и процессы адсорбции, поэтому ГХ делится на *газо-адсорбционную* (НФ – твердое вещество) и *газо-жидкостную* (НФ – жидкость). Свойства газа-носителя имеют второстепенное значение для процесса разделения, так как он служит только для перемещения разделяемой смеси.

3. Механизм разделения. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ. Существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

4. Техника выполнения (аппаратурное оформление). По технике выполнения выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента

(тонкослойная хроматография). В колоночной хроматографии используют насадочные (набивные) или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют твердым сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

Способ размещения НФ в значительной степени определяет конструкцию хроматографа – прибора, в котором протекает процесс разделения пробы.

Метод колоночной жидкостной хроматографии впервые был предложен в 1906 г. как метод разделения смеси веществ. Неподвижную фазу помещают в колонку, затем вносят в нее анализируемую смесь (пробу) и элюируют соответствующим растворителем (ПФ). При продвижении по колонке компоненты смеси по-разному удерживаются сорбентом в зависимости от их физико-химических свойств и, следовательно, перемещаются с разной скоростью. На выходе из колонки разделяемые вещества появляются в определенной последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций.

Колоночная газовая хроматография является методом разделения летучих веществ: газов (при нормальной температуре) или паров (при повышенной температуре). В качестве ПФ используют газ-носитель, переносящий разделяемые вещества через колонку. Разделение анализируемой смеси осуществляется за счет различного времени удерживания компонентов пробы в неподвижной фазе.

Основные группы органических веществ, которые могут быть определены этим методом: газы, летучие жидкие соединения, жидкие аэрозоли.

5. Способ проведения анализа. В зависимости от характера перемещения сорбирующихся веществ вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюентный), вытеснительный и фронтальный варианты хроматографического процесса.

Их схематические изображения и хроматограммы представлены на рис. (4.3–4.5). По оси ординат на графиках отложен сигнал детектора, который характеризует свойство выходного потока, зависящее от его состава (например, концентрация компонента), по оси абсцисс – время удерживания или объем элюата.

1.1. Проявительный (элюентный) метод. Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканием чистого растворителя называется элюированием.

В верхний слой колонки вводят небольшое количество анализируемой смеси $A+B$ (рис. 4.3) и промывают колонку чистым

растворителем (элюентом) или газом, а в отдельных случаях раствором веществ (обычно комплексобразующих), дифференцирующих сорбционные свойства анализируемой смеси. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются с ним с различной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. При многократном промывании достигается четкое отделение компонентов друг от друга.

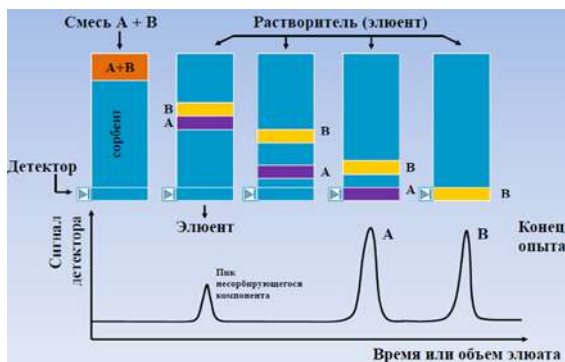


Рис. 4.3. Схема элюентного метода хроматографии

Проявительный метод анализа получил широкое применение, как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде, и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов или времени удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

1.2. Вытеснительный метод. Он основан на том, что десорбцию компонентов пробы осуществляют потоком раствора, содержащего специальное вещество – вытеснитель, которое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов. Заполненную сорбентом колонку предварительно промывают ПФ и вводят в нее порцию пробы (рис. 4.4.). Затем через колонку пропускают поток ПФ, содержащий вытеснитель, который последовательно вытесняет из НФ компоненты в порядке убывания их сорбционной способности: самый сильно сорбирующийся компонент вытесняет менее сорбирующийся, тот – следующий и т. д.

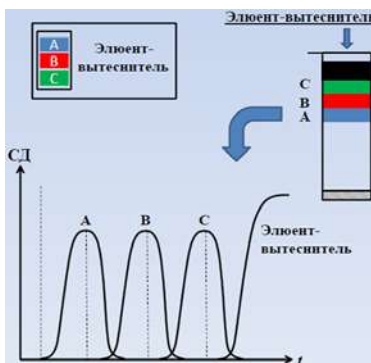


Рис. 4.4. Схема вытеснительного метода хроматографии

Таким образом, компоненты пробы перемещаются вдоль колонки впереди фронта зоны вытеснителя в порядке увеличения их сорбционных свойств. На хроматограмме также получается кривая, каждый пик которой соответствует только одному компоненту, но каждый компонент не отделяется зоной чистого растворителя, а зоны частично перекрываются.

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются в отличие от проявительного анализа.

1.3. Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке (рис. 4.5). Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки

начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Вместе с растворителем вначале из колонки выходят порции наименее сорбирующегося вещества A , потом смесь A (примесь) + B и наконец смесь всех веществ A , B , C . Число ступенек на хроматограмме равно количеству компонентов смеси.

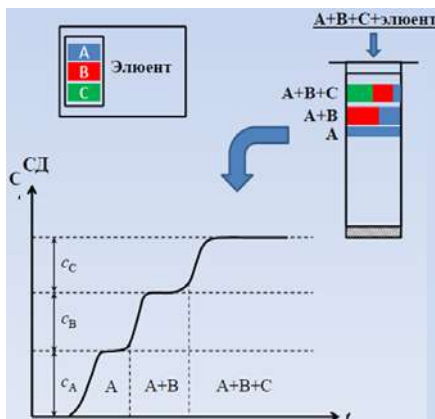


Рис. 4.5. Схема фронтального метода хроматографии

Метод позволяет выделить только одно вещество – A , а B и C – содержат примеси.

Фронтальный метод не нашел широкого применения в анализе, т.к. не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предприятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т.д.

Все отмеченные выше критерии классификации методов хроматографии являются независимыми, поэтому при обозначении конкретного метода они должны быть оговорены отдельно. Однако на практике используют более простую систему классификации, в основе которой – учет только агрегатного состояния фаз, природы

элементарного взаимодействия и способов аппаратурного оформления процесса (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Классификация методов хроматографии

Название метода	Агрегатное состояние ПФ	Агрегатное состояние НФ	Механизм разделения	Техника выполнения
Жидкостно-жидкостная хроматография	жидкое	жидкое	распределение	ЖХ, ВЭЖХ, ТСХ, бумажная
Газо-жидкостная	газообразное	жидкое	распределение	ГХ
Жидкостная хроматография	жидкое	твердое	адсорбция	ЖХ, ВЭЖХ, бумажная
Газовая хроматография	газообразное	твердое	адсорбция	ГХ

При необходимости обозначение конкретного метода дополняется описанием относительного перемещения фаз. Отдельно может оговариваться назначение метода.

4.5. Газовая хроматография

Газовая хроматография – это вариант колоночной хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газ-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на *газо-адсорбционную*, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и *газо-жидкостную*, когда неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Этим методом можно проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых –

летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ чаще используют как метод анализа органических соединений, хотя этим методом можно определять почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений.

4.5.1. Газо-адсорбционная хроматография

В газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью ($10\text{--}1000\text{ м}^2/\text{г}$), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами: необходимой селективностью, отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси, достаточной механической прочностью.

Основными адсорбентами, применяемыми в газо-адсорбционной хроматографии, являются активированные угли, силикагели, оксид алюминия. Неоднородность поверхности активных адсорбентов не дает возможности определять сильно адсорбирующиеся полярные молекулы, однако, в последнее время промышленностью выпускаются адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, такие, как пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макро- пористые силикагели, позволяющие проводить анализ смесей сильнополярных веществ.

Наиболее широко метод газо-адсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы, сорбенты, называемые порапаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge , As , Sn , Sb). Метод ГАХ на

колонок с пористыми полимерными сорбентами – удобный и быстрый способ определения воды в неорганических и органических материалах.

4.5.2. Газо-жидкостная хроматография

Газо-жидкостная хроматография является одним из важнейших хроматографических методов анализа.

В газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) подвижной фазой служит инертный газ-носитель, а неподвижной фазой является жидкость, нанесенная в виде тонкой пленки на поверхность зерен инертного твердого носителя или на стенки колонки. ГЖХ широко используется для определения органических веществ.

Основной механизм – распределительный. Разделение смеси веществ на отдельные компоненты происходит в результате селективного распределения их между двумя несмешивающимися фазами: жидкой неподвижной фазой и газовой – подвижной.

В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную хроматографию на насадочных или микронасадочных и капиллярных колонках. Насадочные колонки заполняют сорбентом, покрытым тонкой пленкой неподвижной фазы. В капиллярной хроматографии неподвижную жидкую фазу наносят непосредственно на стенки узкого капилляра диаметром до 0,3 мм и длиной в несколько десятков метров.

Основные достоинства капиллярной хроматографии в том, что хроматографические полосы практически не размываются, поэтому оказывается возможным исследование малых доз анализируемого вещества и, кроме того, продолжительность анализа невелика.

Этот метод является наиболее удобным и практически важным хроматографическим методом.

Эффективное разделение зависит от правильного выбора НФ, который определяется температурой, которую необходимо создать в колонке, и природой разделяемых веществ. В качестве НФ используют многие жидкости, практически нелетучие при температуре колонки, нанесенные на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5-30% от массы твердого носителя.

К неподвижной жидкой фазе предъявляется ряд жестких требований:

- способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро);
- малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки);

- оставаться в жидком состоянии во всем диапазоне температур, в котором работает колонка;
- инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю;
- термическая устойчивость;
- достаточно высокая селективность, т.е. способность разделять смесь компонентов;
- небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии);
- способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

4.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

Для проведения газо-хроматографических анализов применяются специальные приборы – *газовые хроматографы*.

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет- 500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Милихром АО2».

Кроме аналитических имеются промышленные хроматографы двух типов: автоматические – для контроля производственных процессов (ХТП-63, ХПА-4, ХП-499) и препаративные – для получения чистых веществ (Эталон-1).

Промышленные газовые хроматографы отличаются от лабораторных устройством для автоматического ввода пробы, а также наличием устройства-преобразователя выходного сигнала прибора в форму, удобную для представления оператору. Промышленные хроматографы выполняются в виде двух самостоятельных блоков, один из которых устанавливается в производственном помещении вблизи точки отбора пробы. Второй блок может быть размещен на большом расстоянии от первого на пульте контрольно-измерительных приборов.

Промышленные хроматографы применяются для контроля процессов выделения и очистки (например, в производстве легких бензинов, синтетического каучука, этилового спирта), для контроля реакционных процессов, таких как полимеризация, пиролиз, синтез разнообразных продуктов (например, синтез формалина, аммиака, окиси этилена), для контроля токсических веществ в воздухе промышленных предприятий и т.д.

В настоящее время промышленные газовые хроматографы получили всеобщее признание как основное техническое средство контроля и регулирования технологических процессов химических и нефтехимических предприятий.

Основные узлы газового хроматографа. Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 4.6):

1 Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).

2 Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.

3 Устройство для ввода пробы и для ее испарения – дозатор-испаритель.

4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.

5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.

6 Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.

7 Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; цифropечатающее устройство, дисплей.

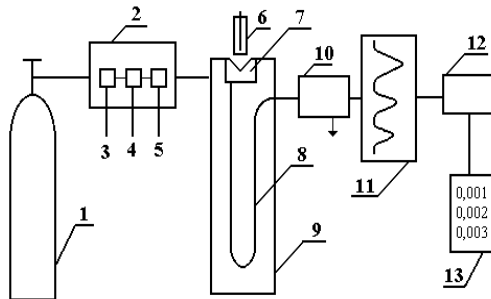


Рис. 4.6. Блок-схема газового хроматографа:

1 – баллон со сжатым газом; 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – самописец; 12 – интегратор; 13 – цифropечатающее устройство

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, выпуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его

сорбция.

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W - образные колонки. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Наиболее распространенными детекторами являются катарометр, пламенно-ионизационный и термоионный детекторы, ИК-спектрометр, масс-спектрометр. Детектор непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

4.6. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Метод ЖХ применим для разделения более широкого круга веществ, чем метод ГХ, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре. Жидкая подвижная фаза, в отличие от газа в ГХ, выполняющего только транспортную функцию, является активным элюентом. Молекулы жидкой фазы могут сорбироваться на поверхности неподвижной фазы. При прохождении через колонку находящиеся в элюенте молекулы интересующего нас компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхности сорбента. Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы.

Жидкостная хроматография в зависимости от аппаратного оформления делится на колоночную и плоскостную. В классическом варианте ЖХ в стеклянную колонку длиной 1-2 м, заполненную сорбентом (размер частиц 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна. Однако такой вариант ЖХ не требует дорогостоящего оборудования и до сих пор находит применение.

Высокоэффективная жидкостная хроматография.

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим размером частиц (до 5-10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов, произошел переход от классической ЖК к *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул.

К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность.

Это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов. ВЭЖХ находит применение и в неорганическом анализе для разделения ионов в зависимости от их размера.

4.6.1. Адсорбционная хроматография

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографии. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы. В ОФХ – неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы.

Неподвижная фаза должна удерживать разделяемые компоненты. Подвижная фаза, т.е. растворитель, должна обеспечить различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

В качестве адсорбентов (НФ) применяют тонкодисперсные пористые материалы (полярные и неполярные).

Полярные адсорбенты (оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, силикагель $SiO_2 \cdot nH_2O$, крахмал, целлюлоза и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Недостаток полярных сорбентов – высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях, приводящая к изменению свойств поверхности и невоспроизводимым результатам анализа. Для ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, активированный уголь, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам.

В ЖХ важен выбор элюента (ПФ), поскольку он оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность

колонок и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью, из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. Подвижная фаза должна быть инертна по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой.

Разделение компонентов достигают, меняя элюирующую силу растворителя. *Элюирующая сила* растворителя показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например *n*-гептана.

Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбата) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому коэффициенты распределения сорбата низкие. Растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель – сорбат.

Элюирующая сила определяется полярностью растворителя. В НФХ с увеличением полярности растворителя элюирующая сила растворителя растет, в ОФХ – снижается. Часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Незначительные добавки другого растворителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую силу элюента.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента может не разделить все компоненты пробы. В этом случае применяют метод ступенчатого или градиентного элюирования, применяя в процессе хроматографирования последовательно все более сильные элюенты. Установлены некоторые эмпирические правила, помогающие при выборе элюента. Сорбция, как правило, увеличивается с ростом числа двойных связей и ОН-групп в соединениях. Сорбция уменьшается в ряду органических соединений: кислоты – спирты – альдегиды – кетоны – сложные эфиры – ненасыщенные углеводороды – насыщенные углеводороды.

Для разделения веществ разной полярности и для разделения соединений разных классов применяют НФХ. В ОФХ неподвижная фаза сильнее адсорбирует неполярные компоненты из полярных элюентов, например из воды.

4.6.2. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых *ионитами* или *ионообменниками*. При пропускании анализируемого раствора

электролита через ионообменник в результате гетерогенной химической реакции происходит обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника.

Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионообменником НФ и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионообменника раствором, который проходит через сорбент (ПФ или элюент). Разделение ионов обусловлено их различным сродством к ионообменнику и происходит за счет различия скоростей перемещения компонентов по колонке в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол; эти сорбенты не растворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной емкостью, селективностью, химической, термической и механической прочностью. Иониты подразделяются на катиониты аниониты, способные к обмену катионов и анионов соответственно, и амфолиты, которые в зависимости от условия проведения ионного обмена могут обменивать либо катионы либо анионы.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, COOH , $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})$.

У анионитов активными являются основные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, четвертичные аммониевые ($-\text{NR}_3$) группы. Эти активные группы структурно связаны с пространственной молекулярной сеткой ионита (матрицей) и удерживаются на ней за счет сил электростатического взаимодействия и могут обмениваться на другие ионы (компоненты пробы), присутствующие в ПФ.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей (матрицу), в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от pH.

По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу $-\text{SO}_3\text{H}$, обладают

способностью обмена ионов водорода на ион металла в интервале изменения pH от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$ депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и щелочной средах. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале pH от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), применяют в нейтральных и кислых растворах.

Свойства ионообменника поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуются *обменной емкостью (OE)*. Численно обменную емкость выражают количеством поглощенных миллимоль-эквивалентов ионов 1г сухой смолы в H^+ -форме для катионита и Cl^- -форме для анионита. Определение емкости можно отнести и к единице объема набухшего слоя ионита. Т.е. обменную емкость выражают количеством, обменивающихся ионов на единицу массы или объема смолы (ммоль-экв/г или ммоль-экв/см³).

Обменная емкость, полученная в статических условиях, когда навеску ионита помещают в раствор насыщающего иона определенной концентрации и выдерживают при встряхивании до полного насыщения ионита, называется статической (СОЕ). Величина ее отличается от величины обменной емкости, полученной в динамических условиях при пропускании насыщающего раствора через колонку с ионитом.

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие можно пояснить графически на рис. 3.41.

ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обменивающегося иона. ПДОЕ выражается площадью над выходной хроматографической кривой.

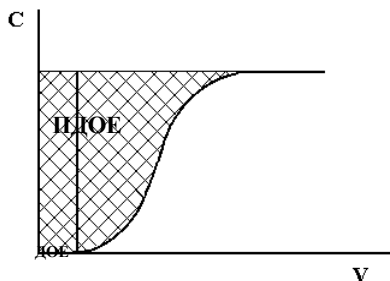


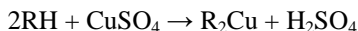
Рис. 4.7. Выходная хроматографическая кривая

ДОЕ всегда меньше, чем полная динамическая обменная емкость, и зависит от ряда факторов: от типа ионита, состава раствора, размера зерен ионита и скорости протекания раствора.

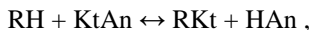
Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и природа ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температуры и др.

В зависимости от целей эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей для перевода в определенную форму (например, RH , ROH или их солевые формы RNa , RCl , RNH_4). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние, т.е. процессы обмена чередуют с процессом регенерации ионообменника, что можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен:

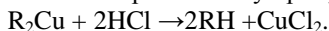


или в общем виде

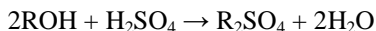


где R – сложный органический радикал.

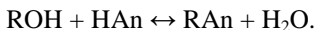
Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту



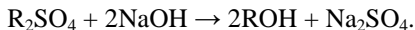
Анионный обмен:



или в общем виде



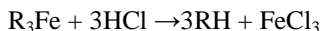
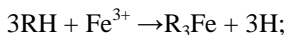
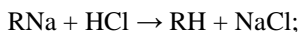
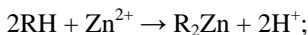
Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь:



Пример: разделение на катионите ионов цинка (II) и железа (III).

Разделение этих ионов основано на использовании амфотерных свойств цинка. Смесь, содержащую Zn(II) – и Fe(III) – ионы пропускают через катионит в H-форме. При этом происходит поглощение катионов. Затем катионит промывают раствором щелочи. Катионы цинка образуют $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ – ионы, которые проходят через сорбент, ионы железа (III) остаются на катионите. Железо извлекают из катионита 2н раствором HCl.

Реакции, протекающие на катионите, можно представить следующими уравнениями:



Элюат и промывные воды, собранные в мерные колбы поочередно, доводят дистиллированной водой до метки и получают растворы, содержащие в одной колбе весь отделенный цинк (II), в другой – все железо (III). Содержание меди (II) в растворе определяют йодометрическим титрованием, а Fe (III) фотоколориметрическим методом.

Практическое применение ионообменной хроматографии.

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Иониты используют также в водоподготовке (умягчение воды, опреснение морской воды); в гидрометаллургии и гальванотехнике (селективное извлечение ценных металлов из производственных растворов и сточных вод; в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т.д.); в медицине и фармацевтической

промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

Рассмотренные области применения ионообменных смол не исчерпывают всего многообразия, однако они показывают широкие возможности, которые открывают использование ионитов в аналитической химии и технологии.

4.6.3. Распределительная хроматография

Метод распределительной, или *жидкостно-жидкостной хроматографии* основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно тому, как это происходит в многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент и заполняют им распределительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой НФ. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается. Если растворимость пробы выше в НФ, то время удерживания компонентов значительно возрастает. Если растворимость пробы выше в ПФ, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз. Например, к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляется спирт. В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют следующие системы: полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. Подвижно фазой в этом случае служат неполярные растворители – изооктан, бензол, и др.

В обращенно-фазовой распределительной хроматографии неполярный растворитель фиксируют на носителе, а в качестве подвижной фазы используют полярные растворители (вода, спирт, буферные растворы, сильные кислоты).

Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток – они быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности носителя, особенно, при использовании таких систем в ВЭЖХ, т.е. при повышенном давлении в колонке. Поэтому жидкие фазы прививают к носителю. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для нормально-фазовой распределительной хроматографии используют силикагели с привитыми нитрильными, аминными и другими

группами. В обращенно-фазовом варианте используют силикагели с привитыми алкилсилильными группами. Механизм удерживания на таких сорбентах сложен.

Метод распределительной хроматографии применяют для разделения сильнополярных соединений, аминокислот, фенолов, фенилкарбоновых кислот и др.

4.6.4. Особенности жидкостных хроматографов

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, градиентное устройство, насосы и измерители давления.

Градиентное устройство должно обеспечить отбор элюентов из двух-трех емкостей в смеситель, затем в колонку. Насосы должны иметь постоянную скорость потока от 0,1 до 10 мл/мин при давлении 400 атм. Кроме того, необходимо тщательное удаление газа из всех используемых растворителей, так как появление пузырьков газа в детекторе недопустимо. Проба вводится с помощью петлевых дозаторов или специальных микрошприцов через прокладку из специальных ненабухающих полимерных материалов.

В ВЭЖХ обычно используют прямые колонки длиной 10, 15, 25 см с внутренним диаметром 4-5,5 мм. В микроколонных хроматографах используют колонки длиной 5-6 см и диаметром 1-2 мм. Колонки изготавливают из стекла или нержавеющей стали.

В ионном хроматографе все соединительные трубки, колонки, краны выполнены из химически инертных материалов, что позволяет использовать сильнокислотные и сильноосновные элюенты.

Для непрерывного контроля элюата, вытекающего из колонки, обычно используют дифференциальные рефрактометры, люминесцентные, УФ-спектрофотометрические и кондуктометрические детекторы.

Регистрирующее устройство хроматографа позволяет получить три характеристики: время удерживания, размер пика и его форму, по которым судят о качественном и количественном составе смеси.

4.7. Параметры хроматограммы

Характеристики хроматограммы зависят от двух основных факторов: природы сорбента и состава ПФ. После разделения смеси идентификацию компонентов проводят с помощью того или иного метода анализа. Подобный анализ весьма трудоемок и при массовых определениях компоненты идентифицируют по их

хроматографическому поведению. Для этого сравнивают хроматограммы исследуемой смеси и стандартного вещества. Одинаковое значение удерживаемого объема анализируемого и стандартного компонента свидетельствует об их одинаковой химической природе.

На рис. 4.8 представлена типичная хроматограмма. Рассмотрим ее основные параметры.

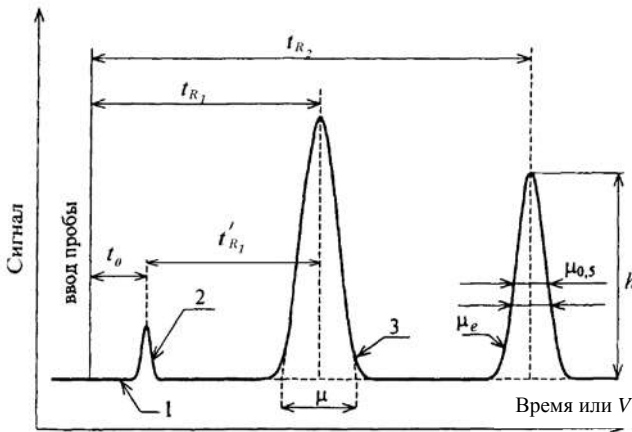


Рис. 4.8. Вид хроматограммы:

1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующего вещества; 3 — пик определяемого вещества

Сорбционная способность НФ по отношению к разделяемым веществам характеризуется *временем удерживания* t_R . Это — промежуток времени от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления элюентного пика t_{R1} и t_{R2} ; t_0 — «мертвое время» колонки.

На практике часто измеряют не время удерживания, а расстояние удерживания l , пропорциональное времени удерживания, т.е. расстояние (например, в мм) на хроматограмме от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до абсциссы, отвечающей положению максимума (вершины) пика.

Кроме времени удерживания иногда используют параметр V *объем удерживания* (удерживаемый объем) — это объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента; он пропорционален времени удерживания t_R и скорости потока v .

$$V_R = t_R \cdot v.$$

где V_R – объем удерживания, см^3 ; v – скорость потока, $\text{см}^3/\text{мин}$; t_R – время удерживания, мин.

Высота выходной кривой (пика) h – это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия – часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой ПФ. Ширина пика μ – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты $\mu_{0,5}$. Параметры удерживания какого либо соединения в смеси при определенных условиях характеризуют природу этого соединения и могут быть использованы для целей идентификации.

4.8. Качественный и количественный анализы в колоночной хроматографии

Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определенных условиях проведения опыта служат удерживаемый объем и время удерживания. *Качественный анализ* основан на измерении и сопоставлении этих величин. Существует несколько методов идентификации на основе характеристик удерживания.

1. *Применение индивидуальных эталонных веществ.* Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации.

Другой вариант заключается в том, что в исследуемую смесь вводят эталонный компонент, наличие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика (без его расширения) по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона, может свидетельствовать о присутствии искомого соединения в анализируемой смеси.

Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками. Во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, полученные при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются по крайней мере два вещества, удерживаемые объемы которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки. Такими веществами вполне могут быть любой компонент смеси и эталон, нетождественные между собой.

2. *Использование табличных данных о характеристиках*

удерживания. В настоящее время опубликовано много таблиц со значениями относительных удерживаемых объемов для самых различных веществ. Эти таблицы можно использовать при отсутствии необходимых эталонных соединений. Анализируемую смесь разделяют на колонке при условиях, указанных в соответствующей таблице, причем предварительно в смесь вводят небольшое количество веществ, служащих стандартами. На основе полученной хроматограммы рассчитывают относительные удерживаемые объемы, индексы удерживания или другие характеристики. Полученные значения сравнивают с табличными данными.

Сопоставление площадей (или высот) пиков позволяет выполнять *количественные* определения.

На практике применяют преимущественно следующие методы расчета содержания определяемых компонентов в хроматографируемых смесях: абсолютной градуировки (калибровки), внутренней нормализации и внутреннего стандарта. Все методы основаны на измерении параметров пиков на хроматограмме: площади или высоты. Чаще всего измеряют площади пиков.

Площадь каждого пика на хроматограмме рассчитывают вручную при условии, что сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации вещества, а пик – симметричен.

Существуют различные способы определения площади пика:

- расчет площади пика осуществляют как произведение его высоты h на полуширину $\mu_{0,5}$. При идеальной форме пика (гауссова кривая) таким путем учитывается 94% фактической площади. Однако данным способом нельзя определять площадь низких пиков с большим основанием, а при оценке асимметричных пиков возникают большие ошибки:

- способ электронного интегрирования (методы планиметрии). Этот метод имеет целый ряд преимуществ, в частности, удобен при анализе сложного профиля элюирования (серийные анализы), исключает субъективную оценку и позволяет не проводить коррекцию базовой линии. Он позволяет автоматизировать последующие операции: определение начала пика; окончания пика; положения максимума, площади пика; коррекцию базовой линии (дрейф); получение сведений о положении пика на профиле элюирования.

Для всех способов расчета необходимо вводить поправочные коэффициенты, специфические для каждой группы веществ, которые приводятся в специальных таблицах.

4.9. Плоскостная хроматография

К плоскостным видам хроматографии относят *бумажную* (БХ) и *тонкослойную* (ТСХ). Эти два вида жидкостной хроматографии просты по технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием хроматографических систем жидкость–твёрдый сорбент и жидкость–жидкость–твёрдый сорбент, поэтому выделяют адсорбционную, распределительную, обращенно-фазовую и ионообменную плоскостную хроматографию. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

4.9.1. Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер еще в 1938 г. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза (силикагель, оксид алюминия, порошок целлюлозы) тонким слоем наносится на стеклянную, пластмассовую или металлическую пластинку. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов – водные буферные растворы, создающие постоянное значение pH.

В ТСХ чаще используют *восходящий способ* получения хроматограммы. Раствор образца наносят микропипеткой на небольшом расстоянии от края пластинки на стартовую линию, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается вверх по пластинке и с разной скоростью переносит за собой компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Чтобы растворитель не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна). Хроматографирование продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта около 10 см до так называемой линии фронта. После этого пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе и определяют положение пятен.

В *нисходящей хроматографии* растворитель передвигается по

слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил.

Горизонтальная хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В круговой хроматографии в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

Схема разделения смеси веществ методом тонкослойной хроматографии приведена на рис.4.9. Пятна характеризуют положение компонентов А, В, С на пластинке в конце опыта.

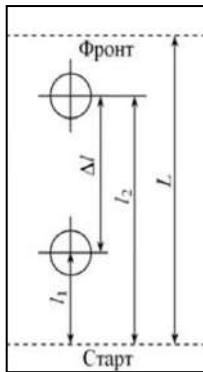


Рис. 4.9. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *хроматографической подвижностью* R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис. 4.9):

$$R_f = \frac{l_i}{L},$$

где l_i – расстояние от стартовой линии до центра пятна, L – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии до границы фронта растворителя.

R_f характеризует положение пятна на хроматограмме. Это константа для данного вещества на данном сорбенте в данной системе растворителей. На величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество и природа растворителя,

техника эксперимента (способ нанесения пробы, способ детектирования) и другие факторы.

Разделение двух веществ с $R_{f,1}$ и $R_{f,2}$ практически возможно, если $R_{f,1} > R_{f,2}$ и $\Delta R_f \geq 0,1$.

Качественный анализ. Проще всего идентификация вещества может быть сделана, если пятно определяемого вещества имеет характерную окраску. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами, как правило, групповыми. По характерной окраске образующихся цветных зон судят о составе анализируемой пробы. При обработке пластинки, например, парами иода четко проявляются неопредельные соединения; при опрыскивании пластинки тиоцианатом кобальта амины образуют голубые пятна на розово-белом фоне. В физических методах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием УФ-излучения.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта (табл. 3.5).

Самым надежным способом является метод свидетелей (стандартных веществ). Стандартное вещество в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях. По окончании хроматографирования и проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ. Совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ.

Количественный анализ. Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, в этом случае каким-либо способом измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества. Применяется также прямое спектрофотометрирование пластинки по спектрам отражения и по спектрам поглощения (фотоденситометрия), для количественных расчетов предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна. Наиболее точным считается метод, когда анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами.

Метод ТСХ прост по методике выполнения и аппаратуре, экспрес-

сен и не требует для анализа больших количеств вещества. Метод широко используется для идентификации компонентов лекарств, биохимических препаратов, неорганических веществ.

Таблица 4.1

Подвижные фазы, проявители, величины R_f некоторых катионов при разделении на микрокристаллической целлюлозе методом ТСХ

Катион	Подвижная фаза, %	Проявитель	R_f
Hg(I)	н-бутанол–вода (85:15); рН 3,0 (CH ₃ COOH)	Водный раствор K ₂ CrO ₄	0,13
Ag(I)			0,11
Pb(II)			0,05
Zn(II)	Этанол–5М HCl (90:10)	Дитизон	0,93
Fe(III)		Самоидентификация	0,80
Co(II)		1-Нитрозо-2-нафтол	0,33
Ni(II)		Диметилглиоксим	0,33
Ca(II)	Изопропанол–вода– 1М HCl (40:20:20)	Ализарин	0,73
Sr(II)		Родизонат калия	0,66
Ba(II)		Родизонат калия	0,55

4.9.2. Бумажная хроматография

Вместо пластинок с нанесенным тонким слоем сорбента можно использовать специальную хроматографическую бумагу в виде листов или полосок. Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижной фазе и быть однородной по плотности; имеют значение структура молекул целлюлозы в бумаге, ориентация волокон и другие свойства, влияющие на скорость движения подвижной фазы. Основные операции в бумажной хроматографии проводятся примерно так же, как и в тонкослойной.

Для разделения водорастворимых веществ, например, неорганических ионов, в качестве подвижной фазы обычно берут органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду (бумагу заранее смачивают водой). Для разделения компонентов, хорошо растворимых в органических растворителях, гидрофильную бумагу превращают в гидрофобную, пропитывая ее растворами органических веществ (парафина, растительного масла и др.), а в качестве

подвижной фазы используют воду, водный раствор какой-либо кислоты или щелочи, буферный раствор.

Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Индивидуальные растворители используются достаточно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и др.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование проводят дважды: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов смеси. Специфическим приемом является сочетание БХ и электрофореза. Для этого к влажному листу хроматографической бумаги прикладывают постоянное электрическое напряжение. Дополнительное воздействие электрического поля приводит к более четкому разделению, особенно для ионов с разными зарядами. Электрофорез можно проводить одновременно с хроматографированием, а также до или после хроматографирования.

Качественный анализ пробы в методе бумажной распределительной хроматографии проводят так же, как и в ТСХ, может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по численному значению R_f каждого компонента.

Количественный анализ в БХ выполняются по хроматографическим характеристикам (по площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски) или после вымывания подходящим физико-химическим методом.

Отметим, что метод бумажной хроматографии, предложенный в 1941 г. Мартином и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко. Практическое применение бумажной хроматографии – иммунохроматографический анализ биологических жидкостей (тест на беременность), основан на взаимодействии определяемого вещества (хорионического гонадотропина человека (ХГЧ)) с антителами к нему.

Г л а в а 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. Общие понятия. Классификация

Электрохимические методы анализа (ЭМА) основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций.

Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами.

Приняты следующие классификации электрохимических методов:

1. Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

– *методы без наложения внешнего потенциала*. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы.

– *методы с наложением внешнего потенциала*. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2. Классификация по способу применения. Различают прямые и косвенные методы.

– *прямые методы* – измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

– *косвенные методы* – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. д.).

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

5.2. Потенциометрия

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов,

используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин.

Для проведения потенциометрического анализа обычно собирают *гальванический элемент*, содержащий как минимум два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).

Гальванический элемент это устройство для получения электрической энергии за счет протекания электрохимических реакций.

Один из электродов, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Индикаторные электроды конструируют таким образом, чтобы они обладали высокой чувствительностью (реагировали на малейшее изменение концентрации определяемых ионов) и селективностью (способностью реагировать на изменение концентрации только одного вида ионов и не изменять свой потенциал при изменении концентрации других ионов). Например, существуют электроды для определения концентрации ионов водорода (рН среды) – *водородные, стеклянные, хингидронные* и др.

Второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов (индифферентный электрод) называется *электродом сравнения*. Он должен обладать устойчивым во времени потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. Чаще всего в качестве электродов сравнения применяют хлорсеребряный и каломельный электроды.

ЭДС такого гальванического элемента зависит от содержания определяемых ионов.

Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где E – электродвижущая сила; φ_1 и φ_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи, В.

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Поэтому комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, потенциал которого принят равным нулю при всех значениях температур, находят *стандартный потенциал* данного электрода, который будет равен ЭДС цепи. Стандартные потенциалы применяемых электродов можно найти в справочных таблицах.

Потенциал электрода φ связан с активностью и концентрацией

веществ, участвующих в электродном процессе, **уравнением Нернста**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}},$$

где φ^0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Если перейти от \ln к \lg , то при $T = 298\text{K}$ (25°C) уравнение Нернста запишется так

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}}.$$

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $\gamma \approx 1$, то активность a можно заменить на концентрацию C .

Существует достаточно много различных индикаторных электродов и электродов сравнения.

5.2.1. Электроды, используемые в потенциометрии

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые *электронообменные* (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют *мембранными*, или *ионообменными*, их называют также *ионоселективными*.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются *необратимыми*. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn^{2+}/Zn ; Cu^{2+}/Cu и т. д.

Для определения стандартных электродных потенциалов электродов используют газовый электрод I рода – *стандартный водородный электрод* – $\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$. Его потенциал определяется величиной pH и при комнатной температуре равен:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ pH}.$$

Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор HCl, активность которого равна 1, снизу подается газ водород под давлением ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$):



Уравнение Нернста для условий, отличных от стандартных, имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} \Rightarrow \varphi = -K \cdot \text{pH}.$$

Стандартный водородный электрод неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом и хлорсеребряным.

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимым соединением этого металла, и опущенной в раствор электролита содержащего одноименный анион $\text{OH}^-/\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}$. Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают электроды II рода – хлорсеребряный электрод и насыщенный каломельный электрод.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем малорастворимой соли AgCl и погруженную в раствор электролита, содержащего одноименный анион Cl^- (рис. 5.1б).

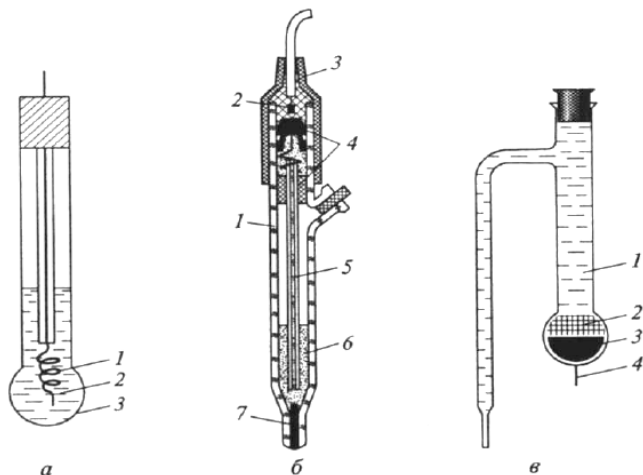


Рис. 5.1. Электроды:

а – стеклянный электрод:*1* – Ag, AgCl, *2* – раствор HCl; *3* – стеклянная мембрана;*б* – хлорсеребряный электрод:*1* – корпус, *2* – контактный электрод, *3* – колпак, *4* – резиновые пробки, *5* – электролитический ключ, *6* – насыщенный раствор KCl, *7* – контакт (асбестовая нить);*в* – каломельный электрод:*1* – агар-агар с KCl, *2* – паста из Hg, Hg₂Cl₂, KCl, *3* – ртуть, *4* – платиновый контакт

Запишем схему, отображающую строение х.с.э., и протекающую на нем электродную реакцию:



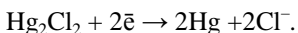
Уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциал хлорсеребряного электрода определяется активностью (концентрацией) ионов хлора в растворе. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода равен +0,222 В. При концентрации KCl 0,1 н. он равен +0,29 В, а при 1,0 н – 0,24 В.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg₂Cl₂ (рис. 5.1в). Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода,

характеризуется полуреакцией



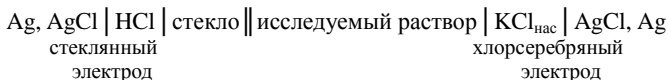
Так же, как и в случае х.с.э., потенциал каломельного электрода зависит от концентрации Cl^- -ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl , потенциал электрода равен +0,244 В. Для 1 н раствора KCl $E = 0,280$ В; для 0,1 – 0,334 В.

В последнее время широко применяют ионселективные электроды – с высокой селективностью по отношению к отдельным видам ионов. *Ионселективные электроды* – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной. Например, кальцийселективный электрод можно использовать для контроля за изменением ионов кальция в цементной смеси и строить кривые схватывания.

Среди ионселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод (рис. 5.1 а).

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения.

Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды между стеклом и раствором. В результате

такого распределения ионов водорода возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра, поэтому, категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, что может вывести из строя чувствительный элемент.

Чтобы получить равновесное значение ЭДС элемента, нужно проводить измерение так, чтобы в цепи практически отсутствовал ток. Если использовать обычный вольтметр, то через элемент потечет ток I , а следовательно, возникнет скачок потенциала IR (где R – сопротивление элемента), на величину которого изменится ЭДС, создаваемая элементом. Прохождение тока вызовет также изменение концентраций у электродов, и эта электродная поляризация приведет к изменению ЭДС.

Равновесная ЭДС может быть измерена с помощью потенциометра.

Прибор, измеряющий ЭДС (иономер), может преобразовывать сигнал и на табло показывать значение pH, концентрации определяемых ионов и др.

5.2.2. Виды потенциометрического метода анализа

Различают два вида потенциометрических измерений:

1. Прямая потенциометрия (ионометрия) – по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода, применяя уравнение Нернста, находят активность или концентрацию определяемого вещества. В прямой потенциометрии используют метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – pH-метрия.

2. Потенциометрическое титрование – основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Конечную точку титрования определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Результаты титрования представляют в виде графика зависимости $E = f(V_{\text{титранта}})$ (рис. 5.2) или для нахождения ТЭ строят дифференциальную кривую (рис. 5.3)

Например, титрование по методу кислотно-основного

взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом, определение хлорида – с хлорсеребряным и т. д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

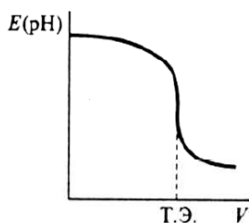


Рис. 5.2. Кривая
потенциометрического
титрования

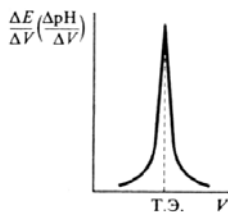


Рис. 5.3.
Дифференциальная кривая
потенциометрического
титрования

Потенциометрическое титрование можно вести в присутствии других ионов, мешающих определению потенциала при прямой потенциометрии. Для этого подбирают титрант, который взаимодействует химически только с определяемым веществом и не реагирует с другими соединениями в анализируемой системе.

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Кислотно-основное титрование. В качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка.

Комплексонометрическое титрование. Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода – электрод соответствующего металла (титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым и т.д.) или подходящего ионоселективного электрода.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции

осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $pC - V_{\text{титранта}}$ или $E - V_{\text{титранта}}$, где C – концентрация участника реакции. Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к C . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. В качестве последних используют различные рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Основными *достоинствами* потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы.

Потенциометрические методы успешно применяют в анализе мутных и окрашенных растворов, вязких пастах, при этом исключая операции фильтрации и перегонки, в анализе растворов на основе смешанных и неводных растворителей. Этим методом можно определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения.

Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2-10%, при проведении потенциометрического титрования – 0,5-1,0%. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10

до $10^{-5} \div 10^{-7}$ М определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

К *недостаткам* потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

5.3. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия – это группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр – потенциал индикаторного электрода – меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод. Эти методы анализа основаны на расшифровке *поляризационных кривых (вольтамперограмм)*, получаемых в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторе), а также о характере электродного процесса.

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода резко отличающиеся размерами поверхности: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (микроэлектрод) и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутный капаящий, то метод анализа называется *полярографическим*. Электродом сравнения служит каломельный, либо хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизера.

Ртутный капаящий электрод представляет собой капилляр, из которого медленно истекает по каплям ртуть (один электрод) (рис. 5.4). На дне ячейки находится слой ртути с большой поверхностью (второй электрод), обычно служащий анодом. Восстановление определяемых ионов происходит на капле ртути. Со временем капля отрывается и

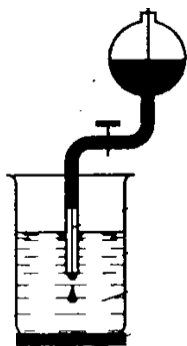


Рис. 5.4.
Схема ртутного
капающего
электрода

падает на дно сосуда. Появляется новая капля с чистой поверхностью, что создает требуемые условия для анализа.

Потенциал ртутного катода, на котором протекает обратимый процесс



выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} C_{\text{M}} \gamma_{\text{M}}}{C_{\text{a}} \gamma_{\text{a}}},$$

C_{a} – концентрация амальгамы; γ_{a} – ее коэффициент активности.

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подается напряжение. Так как поверхности электродов различны, то на большом электроде плотность тока будет ничтожно мала, т.е. потенциал его практически будет постоянным. На микроэлектроде плотность тока будет значительной. По мере увеличения напряжения увеличится сила тока между электродами, а следовательно, плотность тока на микроэлектроде. Сила тока возрастает до тех пор, пока не будет достигнута величина разности потенциалов, достаточная для разложения электролита – потенциала разложения.

Вольтамперная кривая (полярографическая волна). Поскольку в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_{\text{a}}$ для рабочего микроанода и $E = -E_{\text{к}}$ для рабочего микрокатода. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I=f(E)$ имеет форму волны (в

отсутствии электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Общий вид полярограммы, полученной при восстановлении 0,001M Cd^{2+} в 0,1M KNO_3 , представлен на рис. 5.5.

При низких значениях потенциала, величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество Cd^{2+} (называемое деполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает. Это так называемый фарадеевский или *предельный ток*. Постепенное повышение напряжения, а следовательно, и силы тока, приводит к такому моменту, когда количество восстанавливающихся ионов Cd^{2+} будет равно количеству ионов, поступающих к микроэлектроду за счет диффузии из объема раствора, т.е. ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным. Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют *предельным диффузионным* (I_d), он равен разности между предельным и остаточным током (рис. 5.5).

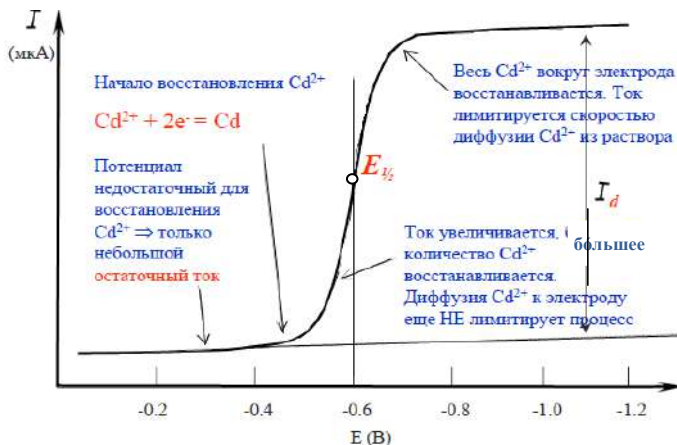


Рис. 5.5. Вольтамперная кривая восстановления $0,001\text{M Cd}^{2+}$ в $0,1\text{M KNO}_3$

Потенциал в точке $E_{1/2}$ называется *потенциалом полувольты*, он равен $1/2$ диффузионного тока.

Назначение и выбор индифферентного электролита (фона).

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счет диффузии, но и за счет электростатических сил притяжения, за счет возникновения, так называемого миграционного тока, т.е. $I_{\text{пред}} = I_{\text{дифф}} + I_{\text{мигр}}$.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электрода и понизить сопротивление в ячейке, измерение проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом.

Фоновый электролит содержит катионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый катион. Чаще всего это соли аммония, натрия, калия, кальция, лития; их $E_{1/2} = -2,3 \div -2,5$ В. Концентрация фона должна быть в 100-1000 раз больше концентрации определяемого иона.

Катионы фона движутся к электроду, но не разряжаются при данном потенциале (восстановления иона). Они остаются у поверхности электрода, образуя двойной электрический слой. Электрическое поле индикаторного электрода экранируется ионами фона, и поэтому ионы анализируемого вещества не притягиваются

электродом, а движутся к нему вследствие диффузии. Индифферентный электролит также увеличивает электропроводность раствора. Его подбирают опытным путем.

Искажение вольтамперной кривой возможно за счет возникновения максимумов, обусловленных гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание). Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д.

Вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N_2 , H_2 , CO_2 , инертные газы или добавляют Na_2SO_3 в щелочной среде.

Качественный и количественный анализ. Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию:

1. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ является *качественной характеристикой* деполяризатора. Он характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексобразователей, температуры.

Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 5.1 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливающихся веществ, причем разность между значениями их потенциалов полуволны составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 5.6), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

Таблица 5.1

Значения потенциала полуволны $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно насыщенного каломельного электрода)

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$	-0,70	1М H_2SO_4 + 0,01 % желатина
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,60	0,1М HCl
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-1,03	1М KSCN
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	-0,38	1М $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рН = 12).
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-1,37	1М HClO_4 (рН = 0-2).
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,54	0,5М NH_3 + 0,5М NH_4Cl
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,06	1 М NH_3 + 0,2 М NH_4Cl + 0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,02	1М KCl

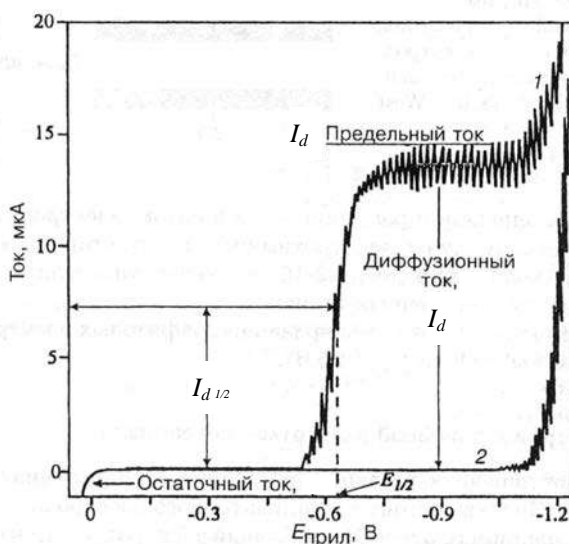


Рис. 5.6. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца: I — ток, E — приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

2. Предельный диффузионный ток I_d или высота полярографической волны h является количественной характеристикой. Согласно уравнению Ильковича I_d линейно связан с

концентрацией деполаризатора в объеме раствора

$$I_d = 605 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} C_M,$$

где z – заряд иона; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – время образования капли (период капания), с; C_M – молярная концентрация, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Коэффициент диффузии определяется с помощью стандартных растворов, т.е. при m , $\tau = \text{const}$, а следовательно и $D = \text{const}$.

Тогда уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = k \cdot C_M.$$

В настоящее время вольтамперометрия нашла широкое применение в биохимии, исследовании и анализе полимеров, определении примесей в чистых материалах. Использование неводных и смешанных растворов расширило возможности этого метода особенно при анализе и исследовании органических веществ и полимеров, малорастворимых в воде.

Новые варианты полярографии – осциллографические, переменноточковые позволили снизить предел обнаружения до 10^{-8} $\text{моль}/\text{дм}^3$ при ошибке 1-3 %, а амальгамная полярография – с накоплением до 10^{-9} $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Основные *преимущества* метода:

- экспрессность (3-5 мин.);
- низкий предел обнаружения $10^{-5} \div 10^{-6}$ $\text{моль}/\text{дм}^3$ (в некоторых случаях до 10^{-9} $\text{моль}/\text{дм}^3$), поэтому ее применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах;
- достаточная точность ≈ 3 %;
- возможность одновременного определения нескольких компонентов без их предварительного разделения;
- возможность автоматизации. Применение современной электронной аппаратуры позволяет использовать этот метод для автоматического контроля производственных процессов.

5.3.1. Виды вольтамперометрических методов анализа

Различают два вида вольтамперометрических методов:

1. Прямая вольтамперометрия. Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом, его переводят в раствор, создают определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с

деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют. Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих методов (во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора; условия полярографирования стандартных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми):

– *метод стандартов* – полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{\text{ст}}$ – высота волны на полярограммах этих растворов.

– *метод градуировочного графика* регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $h - C$, по которому для найденного значения h_x определяют C_x .

– *метод добавок* может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $h - C$. Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_x , концентрация которого C_x . На полярограмме измеряют высоту волны h_x . Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{\text{ст}}$ стандартного раствора такой концентрации, чтобы $V_x \gg V_{\text{ст}}$ и $C_x < C_{\text{ст}}$. Измеряют по вольтамперной кривой высоту волны h . Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора. Если выбирать $V_x = 9 \text{ см}^3$, $V_{\text{ст}} = 1 \text{ см}^3$ тогда упрощенная формула имеет вид:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{10 \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}}} - 9}.$$

2. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объем титранта находят точку эквивалентности (рис. 5.7). Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции,

отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а, следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

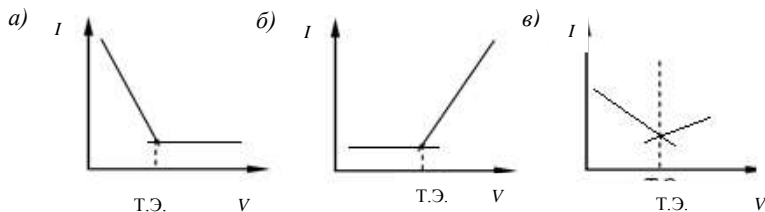


Рис. 5.7. Виды кривых амперометрического титрования:
 а – электроактивно определяемое вещество; б – электроактивен титрант;
 в – электроактивны определяемое вещество и титрант

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может

быть проведено на любой полярографической установке).

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам, для того чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

5.4. Кондуктометрия

Основатель этого метода – немецкий физик Кольрауш, который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – *релаксационный эффект* – и со стороны противоположно заряженных ионов – *электрофоретический эффект*. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. То есть *электропроводность* (W) – это величина обратная сопротивлению (R):

$$W = \frac{1}{R}, \text{ [Ом}^{-1}\text{= См (сименс)]}.$$

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \cdot \frac{S \cdot C \cdot U}{L},$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; C – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = \text{const}$ получим:

$$W = K \cdot C \cdot U.$$

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Различают удельную (κ , каппа) и эквивалентную электропроводность (λ , лямда).

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см^3

раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность: $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \kappa \cdot \frac{S}{L},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1 \text{ см}$. Размерность: $\text{См} \cdot \text{см}^2/(\text{моль-экв})$.

Зависимость κ и λ выражается уравнением

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C_n},$$

где C_n – нормальная концентрация, моль-экв/л.

В соответствии с законом независимого движения ионов *Кольрауша* эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении λ_∞ равна сумме подвижностей ионов λ_+ и λ_- . подвижность иона равна произведению абсолютной скорости его движения на число Фарадея (96500 Кл).

Для сильных электролитов зависимость проводимости от концентрации выражается уравнением *Кольрауша*

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C},$$

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где A – коэффициент, зависящий от природы растворителя.

Уменьшение эквивалентной электропроводности по сравнению с предельным значением объясняется эффектами электрофоретического и релаксационного торможения. Оба эффекта связаны с существованием вокруг иона ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов. Электрофоретический эффект вызывается тем, что центральный ион под действием электрического поля движется в одном направлении, а ионная атмосфера в противоположном направлении, что тормозит движение центрального иона. Релаксационное торможение обусловлено процессами разрушения и формирования ионной атмосферы при движении иона.

Преимущества метода: простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования

полученных данных в автоматизированных схемах контроля и управления. Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, доступностью измерительных приборов, достаточной точностью. В методе высокочастотного титрования основным достоинством является возможность анализа любых агрессивных сред.

Недостатком можно назвать то, что нужно строго поддерживать температуру измерений постоянной, иначе будет довольно большая погрешность: изменение температуры на 1°C вызывает изменение электропроводности на 2-3%.

5.4.1. Виды кондуктометрического метода анализа

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

1. Прямая кондуктометрия – используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию стандартных растворов (с известным содержанием анализируемого электролита) и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую – график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации.

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение постоянной электролитической ячейки (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией (0,002 н):

$$k = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}.$$

где κ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl при соответствующей температуре (табл. 5.2); R_{KCl} – сопротивление раствора KCl.

При работе с прибором, позволяющим определять непосредственно значение электропроводности κ , константу ячейки определяют в соответствии с формулой

$$k = \frac{\kappa_{KCl}}{\kappa'_{KCl}},$$

где $\kappa'_{\text{КС1}}$ – измеренная на приборе электропроводность раствора КС1 концентрации 0,02 моль-экв/л, $\kappa_{\text{КС1}}$ – удельная электропроводность стандартного раствора КС1 при соответствующей температуре (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Зависимость удельной электропроводности от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$
16	0,2294	21	0,2553
17	0,2345	22	0,2606
18	0,2397	23	0,2659
19	0,2445	24	0,2712
20	0,2501	25	0,2765

Затем определяют удельную электропроводность анализируемого раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита с учетом константы ячейки по одной из формул:

$$\kappa = k / R \quad \text{или} \quad \kappa = k \cdot \kappa',$$

где R – значение сопротивления по показаниям прибора; κ' – значения электропроводности по показаниям прибора.

Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных растворов. Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография.

Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях (> 3 н.) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

2. Кондуктометрическое титрование. Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта (рис. 5.8).

При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 см^3) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки ($2\text{--}5 \text{ см}^3$). Для получения надежных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т. д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

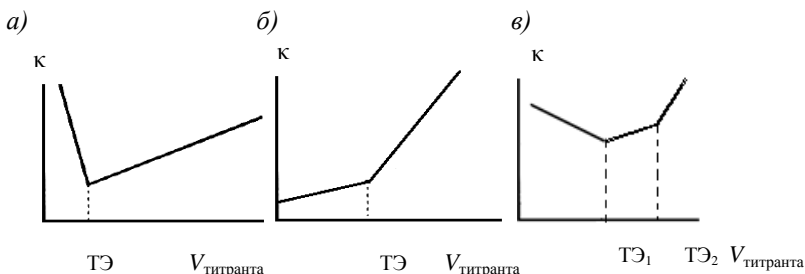


Рис. 6.8. Виды зависимости удельной электрической проводимости от объема прилитого титранта: *a* – кривая титрования сильной кислоты сильным основанием; *б* – кривая титрования слабой кислоты сильным основанием; *в* – кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Достоинством кондуктометрического титрования является возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

5.5. Кулонометрия

Высокую чувствительность и точность анализа обеспечивают методы кулонометрии. В основе метода – определение концентрации исследуемого вещества путем регистрации количества электричества, затраченного на электролиз вещества при потенциале электрода, равном потенциалу выделения анализируемого вещества.

Электролиз – это химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде (отрицательно заряженном электроде) происходит восстановление, а на аноде (положительно заряженном электроде) – окисление.

Методы кулонометрии основаны на законах Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества Q , прошедшего через раствор:

$$m = k \cdot Q.$$

где k – коэффициент пропорциональности, который называют *электрохимическим эквивалентом*.

Второй закон Фарадея: при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества:

$$k = \frac{M}{nF},$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции, т.е. M/n – молярная масса эквивалента вещества; F – число Фарадея, равное 96487 Кл/моль-экв.

В соответствии с объединенным законом Фарадея масса (m , г) и количество электричества (Q , Кл) находятся в зависимости, выраженной уравнением

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Кулонометрический анализ проводится как при контролируемом потенциале рабочего электрода, так и при контролируемом токе прошедшего через электролитическую ячейку. При этом важно, чтобы все электричество тратилось на основной электрохимический процесс, и более точно проводить определение количества электричества (Q).

Важная характеристика – *выход по току*. Это отношение количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея.

5.5.1. Виды кулонометрии

Различают кулонометрию при постоянном контролируемом потенциале (потенциостатическая) и при постоянной силе тока (амперостатическая).

При *потенциостатической кулонометрии* используют потенциостаты, поддерживающие заданный потенциал. Количество электричества, израсходованное на протекание реакции, измеряют с помощью кулонометров.

В *амперостатической кулонометрии* используют установки с

постоянной силой тока. Титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества. По количеству электричества расходуемого на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

$$Q = I \cdot \tau,$$

$$C = \frac{Q}{96500}.$$

Кулонометрические методы анализа делятся на два основных вида: прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

1. Прямая кулонометрия – анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке.

2. Кулонометрическое титрование определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом или в потенциостатическом режиме. В ходе титрования измеряют время и ток электролиза. Процесс образования вещества в кулонометрической ячейке во время электролиза называется генерацией титранта.

При кулонометрическом титровании ТЭ определяют либо визуальным индикаторным, либо инструментальными методами.

Например, при титровании тиосульфата натрия электрогенерированным иодом в кулонометрическую ячейку прибавляют индикатор – крахмал. После достижения ТЭ, когда в растворе оттитрованы все тиосульфат – ионы, первая же порция электрогенерированного иода окрашивает раствор в синий цвет, электролиз завершают. При биамперометрической индикации ТЭ строят кривые титрования, по которым находят ТЭ.

В кулонометрической ячейке рабочим электродом может служить платиновая пластинка или ртуть. Иногда используют золотые, серебряные или графитовые электроды. Вспомогательный электрод изготавливается из тех же материалов. Между ними устанавливается пористая перегородка. В качестве электрода сравнения применяют каломельный или хлорсеребряный электрод.

5.6. Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего

источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества. Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96500 Кл электричества.

Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* (k), оно равно молю эквивалента данного вещества, деленному на 96500.

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %, поэтому масса вещества, выделившегося на электроде:

$$m = k \cdot I \cdot \tau \cdot \eta,$$

где m – масса вещества, I – сила тока, А; τ – время, с; k – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом, определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Как выбирают напряжение для проведения электролиза? Это напряжение или разность потенциалов называют *напряжением разложения*. Его определяют по кривой зависимости силы тока (I) от напряжения (E) (рис. 5.9).

По достижении $E_{\text{разл.}}$ кривая резко возрастает. Для увеличения скорости электролиза напряжение тока в цепи всегда поддерживают немного выше $E_{\text{разл.}}$ Это избыточное напряжение называют перенапряжением, необходимым для протекания нежелательных сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности электродов.

Если исследуемый раствор содержит смесь различных компонентов, различающихся величинами $E_{\text{разл.}}$, то их легко разделить, строго регулируя напряжение. При этом в первую очередь выделяется металл с меньшим значением $E_{\text{разл.}}$

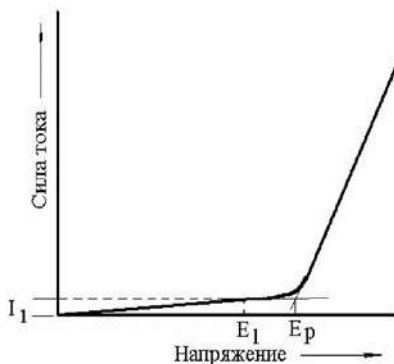


Рис. 5.9. Кривая зависимости $I = f(E)$

5.6.1. Методы электроанализа

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

1. Наиболее распространенный, применяется при определении макроколичеств вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2. Менее распространенный, применяется при определении микроколичеств вещества – метод внутреннего электролиза. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При использовании электрогравиметрических методов обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свернутый в спираль – анод).

К осадкам, используемым в электрогравиметрии предъявляются следующие требования: определяемый компонент должен выделяться на электроде количественно, получающийся осадок должен быть чистым, мелкозернистым и обладать хорошим сцеплением с поверхностью электрода с тем, чтобы последние операции – промывание, высушивание и взвешивание – не вызвали потери осадка.

Для получения таких осадков необходимо: регулировать плотность тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

Преимуществами метода являются:

- простота, достаточная точность и экспрессность метода позволили применить этот метод к анализу цветных металлов и их сплавов;
- метод исключает фильтрование осадка (в гравиметрии – самый длительный и утомительный процесс);
- возможность анализа многокомпонентных смесей, путем подбора электролита или потенциала электрода.

Г л а в а 6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновские лучи, открытые в 1895 г. В. Рентгеном – это электромагнитные колебания весьма малой длины волны, сравнимой с атомными размерами, возникающими при воздействии на вещество быстрыми электронами.

Рентгеновские лучи широко используются в науке и технике.

Их волновая природа установлена в 1912 г. немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом, открывшими явление дифракции рентгеновских лучей на атомной решётке кристаллов.

Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещённой за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно – след дифракционного луча, рассеянного кристаллом.

Рентгенограмма, полученная таким методом, носит название *лауэграммы* (рис. 6.1). Это открытие явилось основой рентгеноструктурного анализа.

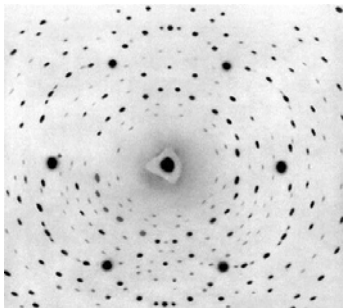


Рис. 6.1. Лауэграмма кристалла берилла

6.1. Природа рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с длиной волны от 10^{-4} до 10^2 Å. Условно рентгеновское излучение можно разделить на коротковолновое (жесткое $\lambda < 1$ Å) и длинноволновое (мягкое $\lambda > 1-5$ Å). Возникает рентгеновское излучение при торможении электронов (или других заряженных частиц, например, протонов) в материальной преграде, а также при взаимодействии γ -излучения с веществом. При увеличении скорости тормозящихся электронов растет проникающая способность излучения. Рентгеновские лучи невидимы. Распространяются они прямолинейно, преломляются, поляризуются и дифрагируют, как и видимый свет. Рентгеновское излучение проходит через непрозрачные для видимого света тела. Чем короче длина волны, тем большей проникающей способностью оно обладает. Рентгеновские лучи производят фотографическое действие, засвечивают фотографические пленки и бумагу. Рентгеновские лучи ионизируют газы, а также вызывают люминесценцию многих веществ. Они оказывают воздействие на биологические объекты, в большинстве случаев это воздействие является вредным. Однако рентгеновское излучение используется для лечения некоторых болезней, например, злокачественных опухолей.

Рентгеновские лучи можно разложить в спектр с помощью кристаллов. Кристаллы состоят из атомов, расположенных в пространстве в определенном периодическом порядке.

Под влиянием электрического поля рентгеновских лучей электроны атомов становятся источниками сферических волн с длиной волны, равной длине волны первичного луча. Сферические волны, излучаемые отдельными атомами, интерферируют: слабая энергия рассеяния не распределяется по всему пространству, а концентрируется по отдельным направлениям. Таким образом, получаются «дифракционные картины», при помощи которых можно получить данные о взаимном расположении атомов.

Простое объяснение явлению дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл дали независимо друг от друга профессор Московского университета Ю.В. Вульф и английские физики отец и сын Брэгги. Рассеяние рентгеновских лучей (X-ray) атомами кристалла рассматривается как своего рода отражение от атомных плоскостей.

Такие плоскости можно условно провести через центры атомов кристалла (атомы считаются неподвижными, т.е. не участвующими в

тепловых колебаниях). Кристалл представляется как семейство параллельных плоскостей, находящихся на одинаковом расстоянии d друг от друга. Предполагается, что число атомных плоскостей данного семейства велико и преломление в кристалле отсутствует (рис. 6.2).

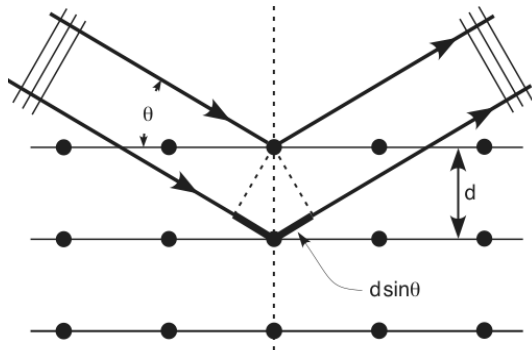


Рис.6.2. Схема дифракции рентгеновского излучения

Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических (определенной длины волны λ) рентгеновских лучей под некоторым углом скольжения θ по отношению к атомной плоскости кристалла. Если разность хода между лучами, отраженными от разных плоскостей, кратна длине волны λ падающего излучения, то будет иметь место интерференция с усилением. Условие эффективного зеркального отражения выражается **формулой Вульфа-Брэгга**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где θ — угол отражения (измеряется экспериментально), d — межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе), λ — длина волны (известна, зависит от анода), n — целое число (1, 2, 3 и т.д.). Число n называемое *порядком спектра* или *порядком отражения* показывает, сколько длин волн, укладывается в разность хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями.

Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа-Брэгга, взаимно погашаются.

Из формулы Вульфа-Брэгга следует, что, измеряя экспериментально углы θ дифракционных максимумов, можно при

известном межплоскостном расстоянии d определить длину волн, отвечающих этим максимумам, или при известных длинах волн определять межплоскостные расстояния.

6.2. Основы рентгеноструктурного анализа

Под рентгеноструктурным анализом понимают совокупность разнообразных методов исследования с использованием рентгеновского излучения.

Рентгеновские лучи получают с помощью **рентгеновских трубок**, линейных ускорителей и бетатронов. В рентгеновской трубке разность потенциалов между катодом и анодом-мишенью (десятки киловольт) ускоряет электроны, бомбардирующие анод, создавая рентгеновское излучение.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры кристаллов.

В ходе рентгеноструктурного анализа исследуемый образец помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, получаемую при отражении рентгеновских лучей плоскостями в структуре кристаллов (рис. 6.3).

На следующем этапе исследования анализируют дифракционную картину и расчётным путём устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

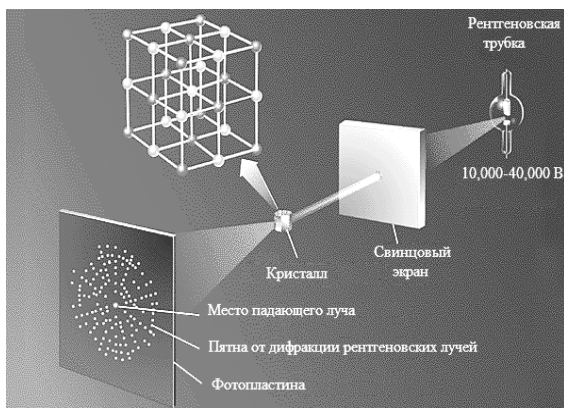


Рис.6.3. Схема рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный анализ кристаллических веществ распадается на два этапа:

1. Определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путём анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

2. Расчёт электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

6.3. Методы рентгеноструктурного анализа

В рентгеноструктурном анализе для вывода кристаллов в отражающие положения используют три основных метода.

1. **Метод Лауэ** (или **полихроматический метод**). Неподвижный монокристалл помещают в пучок полихроматического излучения (пучок немонахроматических, т.е. «белых» лучей), в непрерывном спектре которого найдутся волны, отвечающие условию дифракции (рис 6.4, *а*). Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку. Дифракционные пятна на лауэграмме (рис. 6.4, *б*) располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.

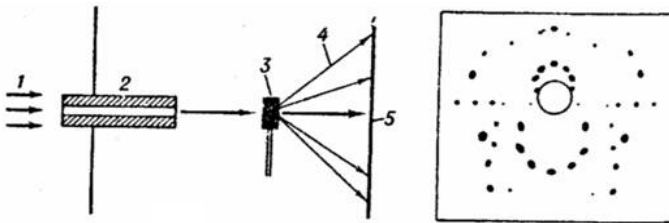


Рис. 6.4. Метод Лауэ:

а – схема метода рентгеновской съёмки по Лауэ;

- 1 – пучок рентгеновских лучей, падающих на монокристаллический образец;
2 – коллиматор; 3 – образец; 4 – дифрагированные лучи; 5 – плоская фотоплёнка;
б – типичная лауэграмма

2. **Метод вращения монокристалла**. Исследуемый монокристалл вращают, меняя его ориентацию относительно первичного пучка мономонхроматического излучения. При некоторых ориентациях

выполняется условие дифракции. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку (рис. 6.5).

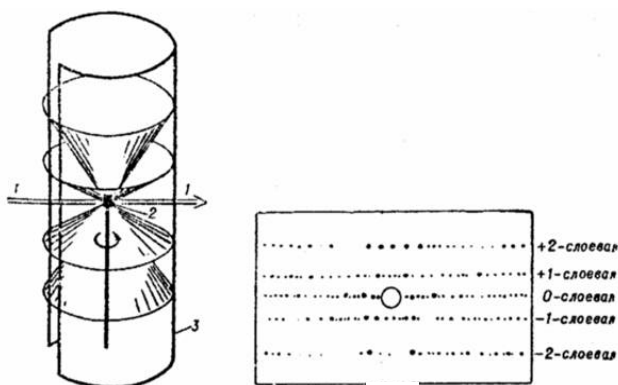


Рис. 6.5. Метод вращения монокристалла:

- a* – схема рентгеновской съёмки по методу вращения: 1 – первичный пучок;
 2 – образец (вращается по стрелке); 3 – фотоплёнка цилиндрической формы;
б – типичная рентгенограмма вращения

В ряде случаев фотопленка движется синхронно с вращением кристалла, такая разновидность метода вращения носит название метода развертки слоевой линии. Съёмка производится на цилиндрическую фотоплёнку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образуемого планкой цилиндра. Дифракционные лучи идут по образующим конусов, которые при пересечении с плёнкой дают линии, состоящие из пятен (так называемые слоевые линии) (рис. 6.5, б).

3. Метод порошка (метод Дебая-Шеррера). В пучок монохроматического излучения помещают тонкодисперсный поликристаллический агрегат (или порошок), среди множества хаотически ориентированных частиц, у которого имеются и отвечающие условию дифракции (рис. 6.6).

Лучи от всех кристалликов, у которых плоскости с данным межплоскостным расстоянием d_{hkl} находятся в «отражающем положении», то есть удовлетворяют условию Вульфа – Брэгга, образуют вокруг первичного луча конус с углом раstra 4φ . Каждому d_{hkl} соответствует свой дифракционный конус. Пересечение каждого конуса дифрагированных рентгеновских лучей с полоской

фотоплёнки, свёрнутой в виде цилиндра, ось которого проходит через образец, приводит к появлению на ней следов, имеющих вид дужек, расположенных симметрично относительно первичного пучка (рис. 6.6, б). Зная расстояния между симметричными «дугами», можно вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния d в кристалле.

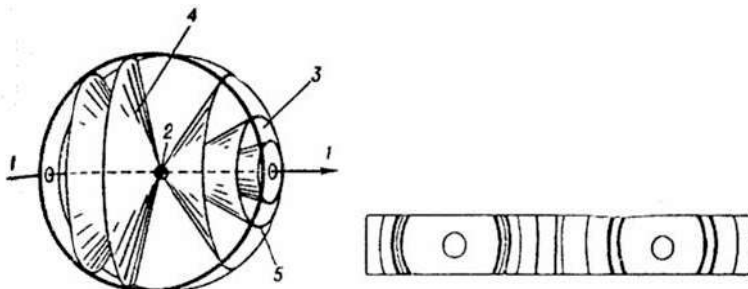


Рис 6.6. Метод порошка (Дебая-Шеррера):

a – схема рентгеновской съёмки по методу порошка:

1 – первичный пучок; 2 – порошковый или поликристаллический образец;

3 – фотоплёнка, свёрнутая по окружности; 4 – дифракционные конусы;

5 – «дуги» на фотоплёнке, возникающие при пересечении её поверхности с дифракционными конусами; б – типичная порошковая рентгенограмма (дибаграмма)

Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, однако единственная предоставляемая им информация – выбор межплоскостных расстояний – позволяет расшифровывать самые простые структуры.

6.4. Качественный и количественный анализ

Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимают определение углов отражения и межплоскостных расстояний d и оценку относительной интенсивности I дифракционных максимумов.

По найденным для каждого пика значениям θ и известной длине волны λ (Å) рентгеновского излучения, определяют величину межплоскостного расстояния d , используя уравнение Вульфа-Брэгга. Величину n (порядок отражения) принимают в этом случае равной единице. Относительную интенсивность дифракции при дифрактометрической регистрации оценивают по высоте данного пика

от точки его максимума до линии фона. Существует несколько шкал относительной интенсивности. При использовании качественной шкалы самый сильный пик оценивают как о.с. (очень сильный) или о.о.с. (очень-очень сильный), а остальные пики как ср. (средний), сл. (слабый), о.сл. (очень слабый) и т.д. При использовании количественной шкалы наиболее интенсивному пику присваивают максимальный балл 100 (стобалльная шкала), а интенсивности остальных пиков выражают меньшими числами, в зависимости от отношения их высоты к высоте максимального пика.

Сущность *качественного рентгеновского анализа* сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами.

Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определяемого соединения, это значит, что оно присутствует в исследуемом материале. Анализ упрощается, если известен приблизительно химический или минеральный состав исследуемого материала. В этом случае круг веществ, рентгенографические характеристики которых необходимо сравнить с полученной рентгенограммой, значительно сужается.

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов θ и соответствующих им величин межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей I каждой линии. Обычно значения d вычисляют с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$ для углов $0 < 60^\circ$ и $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для $0 > 60$. Интенсивность оценивают качественно или количественно. Для анализа выбирают наиболее интенсивные линии на рентгенограмме исследуемого материала (при значении нескольких линий с одинаковой интенсивностью берут линию с наименьшей величиной d). По справочным эталонным рентгенограммам отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением. Затем выбирают еще 2–3 интенсивные линии и в случае их совпадения с линиями одной из эталонных рентгенограмм сопоставляют все остальные линии. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала, первое соединение можно считать найденным. Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют. Анализ продолжается, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

Количественный анализ основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается.

Используют несколько методов количественного анализа многофазовых препаратов. Наиболее распространенным и точным для порошковых материалов считается метод внутреннего стандарта (метод подмешивания). Сущность его заключается в том, что к исследуемому веществу примешивают точно известное количество эталонного вещества.

Пример: качественный анализ цементной сырьевой смеси (рис. 6.7).

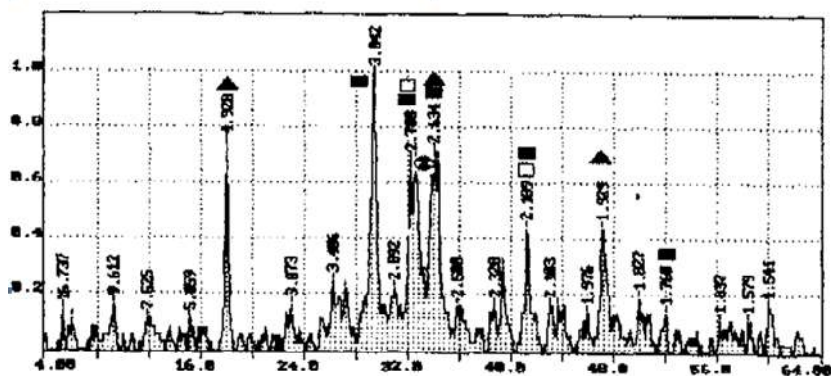


Рис. 6.7. Дифрактограмма цементного материала:

■ — C_3S ; ● — C_3A ; ▲ — $Ca(OH)_2$; □ — C_2S

Наиболее интенсивный на рентгенограмме цементной сырьевой смеси является пик с $d = 3,042 \text{ \AA}$. Отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающиеся в цементной сырьевой смеси, с максимально интенсивной линией с указанным значением d (с учетом возможного расхождения в значениях величины d в пределах $\pm 1 \%$). К таким минералам, в частности, относится $Ca(OH)_2$. Сопоставление всех остальных линий эталонной рентгенограммы с линиями, присутствующими на полученной рентгенограмме (с учетом их относительных интенсивностей), показывает их полное совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из фаз смеси является $Ca(OH)_2$.

Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме. Из оставшихся линий выбираем наиболее

интенсивные и проводим аналогичную операцию. Находим, что они принадлежат алиту, белиту и трехкальциевому алюминату. Таким образом, анализируемая сырьевая смесь содержит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, причем сравнение интенсивностей линий этих фаз позволяет сделать вывод о том, что анализу подвергался гидратированный портландцементный камень.

Г л а в а 7. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Большинство химических и физических процессов сопровождается выделением или поглощением тепла – это процессы кристаллизации, плавления, обезвоживания, распада сложных соединений, полиморфного превращения и др. *Термический анализ* представляет собой совокупность методов определения температур фазовых и химических превращений в исследуемой системе. Для этого образец подвергают нагреванию согласно определенной температурной программе. Таким способом можно исследовать как чистые вещества, так и смеси. Результатом измерений являются *термограммы*, которые можно использовать для контроля качества и изучения свойств различных веществ природного и промышленного происхождения: металлов, сплавов, полимеров, минералов и т.д.

Получаемые термограммы – интегральные и дифференциальные – позволяют судить о характере и интенсивности тепловых эффектов, о температурах, при которых тепловые эффекты проявляются, о минералогическом составе исследуемого вещества и характере протекающих в нем при нагревании фазовых превращений.

Метод термического анализа основывается на следующих основных определениях: изменение энергии; изменение веса; изменение размеров образца; изменение электропроводности.

Наибольшее распространение получил метод *дифференциального термического анализа* (ДТА), заключающийся в одновременной регистрации температуры исследуемого образца и разности температур исследуемого вещества и эталона, находящихся в одинаковых тепловых условиях (рис. 7.1).

Наряду с ДТА, широко развит метод исследования вещества и процессов, происходящих при изменении массы, который носит название термовесового или *термогравиметрического анализа* (ТГА). Метод заключается в регистрации изменения массы образца при изменении условий, в которых находится навеска исследуемого вещества.

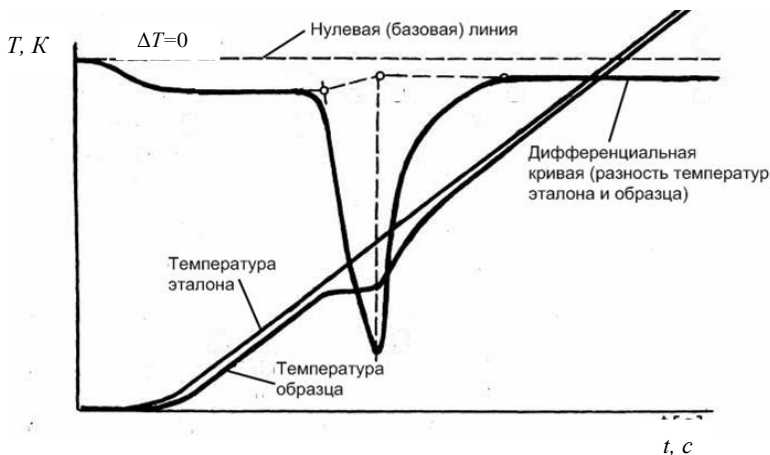


Рис. 7.1. Принципиальный вид термических кривых
(T , T_A и DTA – кривые)

Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ДТА:

- определение температур фазовых переходов 1-го рода (плавления, кристаллизации, кипения и проч.);
- определение теплофизических характеристик веществ (энтальпии, энтропии, теплоемкости и т.д.);
- изучение тепловых эффектов химического взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.).

Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ТГА:

- определение растворимости газов в твердом или жидком веществе при изменении температуры и состава газовой фазы;
- исследование скорости и глубины взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.) при изменении температуры и состава газовой фазы;
- изучение условий термического или химического разложения (диссоциации) природных и синтетических химических соединений;
- изучение химической стойкости веществ к воздействию ряда газов при изменении температуры среды.

Примеры конкретных задач, для решения которых необходимы термоаналитические исследования:

- построение диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы, например Fe-Ni-Cu-S;
- определение температур плавления полупродуктов ряда металлургических предприятий;
- изучение реакционной способности твердых минеральных восстановителей;
- исследование растворимости различных газов в боратных стеклах, металлах и шлаках;
- анализ окислительно-восстановительных процессов, протекающих при воздействии концентратов окисленных металлов (титанового, никелевого, хромитового, магнетитового и проч.) и газовой фазы с различным парциальным давлением кислорода;
- термогравиметрическое исследование руд различных месторождений;
- определение энтальпии плавления и теплоемкости металлов, шлаков, рудных концентратов и отдельных минералов.

Для получения химической информации особенно полезны методы термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

7.1. Дифференциальный термический анализ

Как правило, внутренние процессы сопровождаются выделением (экзотермические) или поглощением (эндотермические) тепловой энергии. Эти процессы можно зафиксировать при повышении или понижении температуры. Для этого исследуемое вещество нагревают или охлаждают в определенных температурных границах, при этом измеряют, записывают, а затем анализируют кривые нагрева или охлаждения.

Если при изменении температуры в исследуемом веществе не происходит фазовых и химических превращений, то температурная кривая не имеет перегибов. Если же в исследуемом веществе есть превращения, то на кривой для определенных областей температуры имеются участки с постоянной температурой, соответствующей превращению вещества.

Анализируя кривую, можно сказать, сколько в исследуемом веществе произошло фазовых превращения. Это могут быть процессы плавления, перехода из одной модификации в другую, потери кристаллической воды, кислорода и др. Зная температуры

превращения тех или иных соединений, можно предположить состав исследуемого вещества.

Различные варианты кривых нагрева образцов при прямом измерении температуры приведены на рис. 7.2.

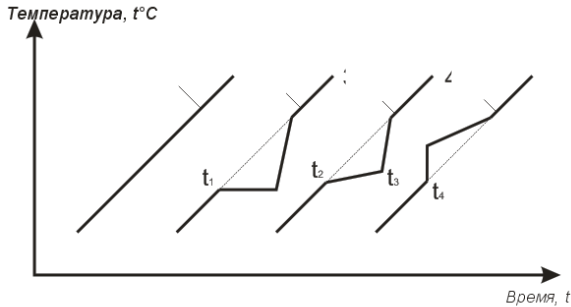


Рис. 7.2. Кривые нагрева образцов металлов:

- 1 – в образце отсутствуют тепловые эффекты;
- 2 – в образце при температуре t_1 наблюдается эндотермический эффект;
- 3 – эндотермические превращения происходят в интервале t_2 – t_3 ;
- 4 – в образце наблюдается экзотермический эффект при t_4

Целью термического анализа является определение температур t_1 , t_2 , t_3 , t_4 , которые соответствуют протеканию внутренних процессов. Однако перегибы на кривых нагрева или охлаждения при простой записи температуры могут быть выражены недостаточно четко, что затрудняет точное фиксирование температур этих превращений. Поэтому часто используется дифференциально-термический анализ (ДТА). Дифференциальные кривые имеют более четко выраженные участки (пики).

В методе ДТА анализируемый образец подвергают нагреванию одновременно с некоторым образцом сравнения и регистрируют разность их температур в ходе нагревания. В качестве образца сравнения используют какой-либо инертный материал – оксид алюминия, карбид кремния или стеклянный шарик.

Пробу и образец сравнения (эталон) помещают в алюминиевый патрон и нагревают в печи, температура которой во времени изменяется по линейному закону. Далее производится запись разности температур исследуемого образца и эталона, помещенных в одинаковые условия нагрева (охлаждения), и регистрируется зависимость этой разности от температуры окружающего пространства.

Измерение разности температуры осуществляется так называемой дифференциальной термопарой (две одинаковые термопары, соединенные в одну цепь так, что их термо-ЭДС направлена навстречу друг другу). Один из горячих спаев помещен в исследуемый образец, а другой – в эталон (вещество, в котором никаких превращений не происходит). Дифференциальная запись ведется с одноименных термоэлектродов, поэтому регистрируют разность температур в образце и эталоне (рис. 7.3).

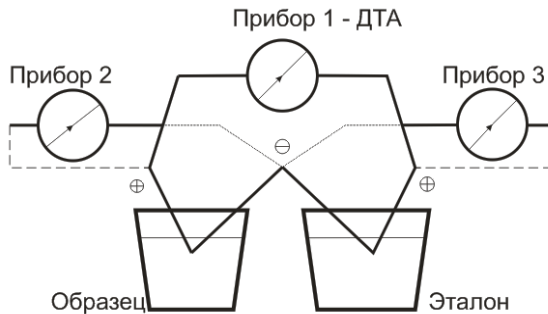


Рис.7.3. Схема замера методом ДТА

При дифференциально-термическом анализе одновременно записывается разность температур (прибор 1) и температура образца (прибор 2), а иногда и эталона (прибор 3) с этих же термопар (пунктиры на рис. 7.3). При отсутствии превращений в исследуемом веществе прибор 1-ДТА не имеет отклонений, так как разность температур должна быть равна нулю. При возникновении тепловых эффектов возникает разность температур и, следовательно, отклонение кривой 1-ДТА от нулевой линии (рис. 7.4). С целью повышения чувствительности сигнал ДТА может быть многократно усилен.

Нахождение точек перегиба *A*, *B*, *C*, *D* на дифференциальной кривой обычно не вызывает затруднений. Время τ_A , τ_B , τ_C , τ_D должно быть найдено на этой диаграмме и перенесено на простую запись в исследуемом веществе (кривая 2). На простой записи по времени τ_A , τ_B , τ_C , τ_D находят температуру начала и конца превращений. Рекомендуется температуру эндотермического эффекта определять по точке максимума пика ДТА (точка *B*), а экзотермического – по началу пика (точка *C*).

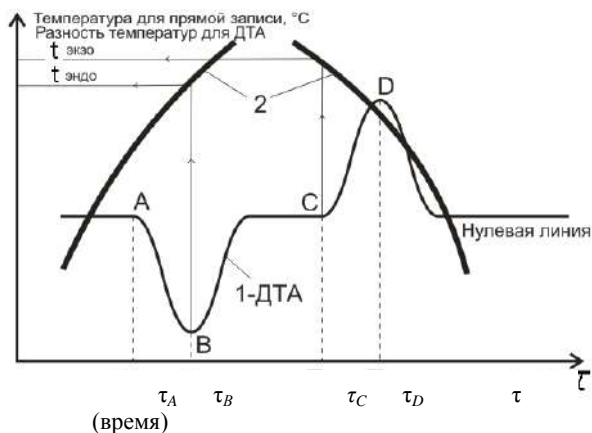


Рис. 7.4. Кривые нагрева и охлаждения при ДТА:

1 – дифференциальная кривая:

A, B – начало и конец эндотермического превращения;

C, D – начало и конец экзотермического эффекта;

2 – кривые, полученные прямой записью с прибора 2 (см. рис. 7.3)

Кроме фиксации температур начала и конца физико-химических процессов по кривой ДТА можно определить тепловой эффект соответствующих превращений измерением площадей пиков ДТА и сопоставлением их с площадями пиков известных тепловых эффектов, полученных при этой же записи.

Рассмотрим следующий пример: на рис. 7.5 приведена дифференциальная термограмма моногидрата оксалата кальция, полученная в атмосфере кислорода. Минимумы на кривой обусловлены охлаждением образца (по сравнению с образцом сравнения) за счет протекания *эндотермических* реакций. Максимум соответствует протеканию *экзотермической* реакции окисления оксалата кислородом окружающей среды.

Площадь под каждым пиком, A , пропорциональна массе продукта реакции m и энтальпии реакции ΔH :

$$A = k'm\Delta H,$$

где k' – градуировочный коэффициент. По уравнению можно определить массу m , если величины k' и ΔH известны. С другой стороны, по известным значениям m и k' можно найти *энтальпию* реакции.

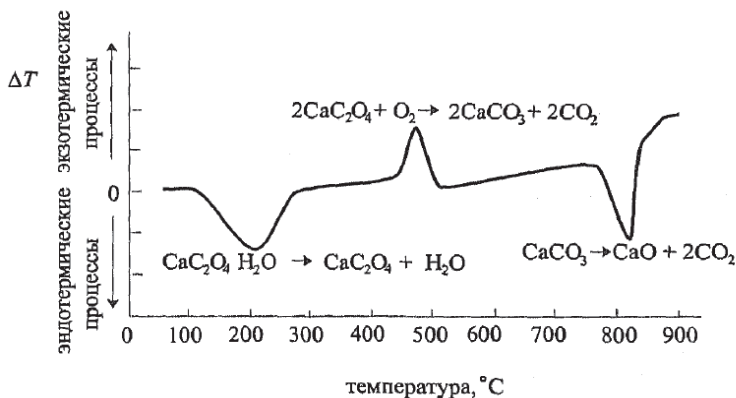


Рис. 7.5. Кривая дифференциального термического анализа моногидрата оксалата кальция, полученная в атмосфере кислорода

Дифференциальный термический анализ позволяет определять: наличие или отсутствие фазовых превращений в процессе нагревания анализируемого вещества; температурные границы химической реакции или фазового превращения; скорость химических и физических превращений; количество вещества, участвующего в реакции.

Во всех системах термографов принято, что при эндотермических реакциях дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических реакциях – вверх. Величина отклонения (температурный пик) характеризует степень различия температур образца и эталона и является показателем количества превращающегося вещества и интенсивности протекания реакции. Положение термического эффекта на термограмме определяют по температурным границам протекания соответствующей реакции – начала главного периода (максимума) и конца процесса.

Форма пиков зависит от скорости подъема температуры в печи. При медленном нагревании вещества пики получаются широкие и округлые. При быстром нагревании, наоборот – узкие и острые. Форма пика зависит от количества исследуемого материала – при небольшом его количестве пики имеют форму острого треугольника (рис. 7.6).

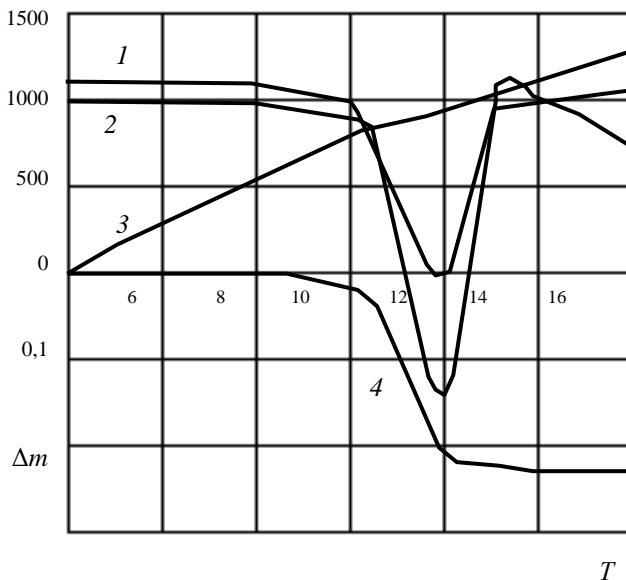


Рис. 7.6. Дифференциально-термический анализ природного карбоната кальция (масса навески 0,32 г): 1 – дифференциальная температурная кривая (ДТА); 2 – дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ); 3 – интегральная температурная кривая (Т); 4 – термогравиметрическая кривая (ТГ)

Эндотермические эффекты на дифференциальных кривых обусловлены:

а) химическим распадом исследуемых соединений при нагревании, сопровождающимся изменением их химического состава за счет выделения газовой фазы (реакции дегидратации, декарбонизации);

б) химическим распадом соединений при нагревании на более простые твердые продукты, происходящим без выделения газообразной фазы;

в) процессами полиморфных превращений энантиотропного характера;

г) плавлением вещества (как конгруэнтным, так и инконгруэнтным). Все эти реакции протекают с поглощением тепла.

Экзотермические эффекты обусловлены:

а) химическими реакциями, протекающими с поглощением газовой фазы (реакциями окисления);

б) полиморфными превращениями (неустойчивая модификация переходит в устойчивую);

в) переходом неустойчивого аморфного состояния в кристаллическое – кристаллизацией гелей, стекла, расплава.

7.2. Термогравиметрический анализ

В ходе термогравиметрического анализа фиксируют массу анализируемого вещества, что дополняет сведения о физико-химических процессах, происходящих с исследуемым веществом.

Термогравиметрический анализ – аналитический метод, в котором масса образца фиксируется как функция температуры или времени, когда образец подвергается температурной программе, либо нагревается с постоянной скоростью, либо охлаждается за определенное время или выдерживается при постоянной температуре (рис. 7.7).

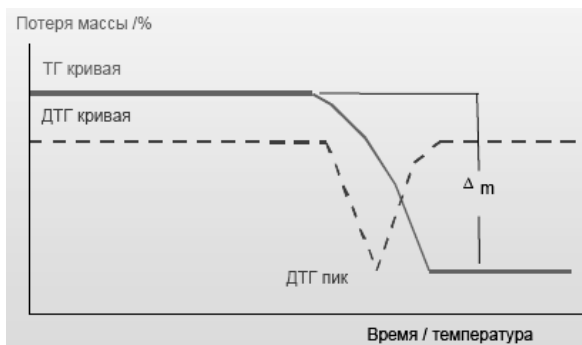


Рис. 7.7. Графическое изображение термогравиметрического анализа:
 Δm – изменение массы, ДТГ – 1-я производная по времени,
 ДТГ пик – характеристические температуры разложения

По кривым потери массы – термограммам можно вести количественные расчеты, что делает анализ более информативным.

Пример подобной зависимости (термогравиграммы), полученной при термическом анализе образца полимера, приведен на рис. 7.8.

С помощью ТГА можно, например, установить термически устойчивую форму вещества, пригодную для его гравиметрического определения. На рис. 7.8 приведена термогравиграмма, характеризующая термическое разложение полиэтилена, покрытого слоем сажи для повышения его устойчивости к фотохимическому окислению под действием солнечных лучей. С помощью этой термогравиграммы

возможно количественное определение содержания полиэтилена и сажи, осуществить которое каким-либо другим методом затруднительно.

Термогравиметры полимеров весьма характеристичны и могут быть использованы для их идентификации. При наличии в образце нескольких компонентов принципиально возможно их раздельное определение. Для улучшения разрешения отдельных стадий термогравиметров применяют их дифференцирование.

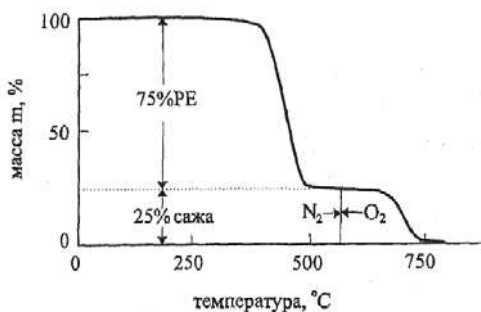


Рис. 7.8. Термогравиметрическое определение состава образца полиэтилена (PE), покрытого сажей

Для термогравиметрических измерений необходимы высокоточные весы, нагревательная печь и устройство для создания инертной – либо, наоборот, реакционной – атмосферы в печи (рис. 7.9).

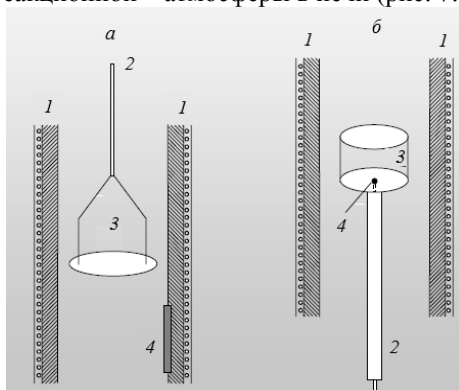


Рис. 7.9. Основные разновидности и элементы конструкций термовесов: а – верхняя подвеска; б – нижняя подвеска; 1 – печь; 2 – держатель; 3 – место для образца; 4 – датчик температуры

Управление установкой, сбор и обработка информации осуществляются с помощью компьютера.

Общая схема термогравиметрической установки представлена на рис. 7.10.

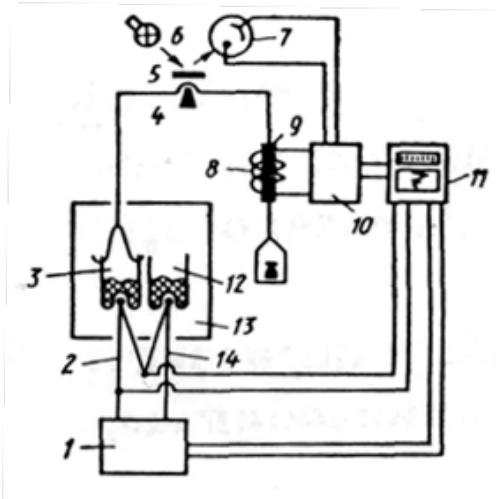


Рис. 7.10. Схема термогравиметрической установки:

1 – фотоусилитель; 2, 14 – дифференциальная термopара; 3 – ампула с образцом; 4 – устройство регистрации массы; 5 – зеркальце; 6 – луч света; 7 – фотоумножитель; 8 – катушка; 9 – сердечник компенсации изменения веса; 10 – усилитель фототока; 11 – самописец; 12 – ампула со стандартом; 13 – нагреватель

Поскольку в основе ТГА лежит изменение массы образца, сфера применения этого метода ограничена изучением процессов разложения и окисления веществ, а также исследованием физических процессов таких, как испарение, возгонка и десорбция.

7.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Среди термических методов анализа наиболее мощной является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). ДСК – калориметрический метод, основанный на измерении не температур, а энергий.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они

подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы. Строго говоря, измеряется различие теплового потока в тигле, содержащем образец, и пустым тиглем или тиглем, содержащим стандартный образец.

Измеряемые величины – абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии представляют в виде зависимости дифференциальной энтальпии $\Delta H/\Delta T$ от температуры. Обычно процесс организуют так, что в ходе нагревания проба и образец сравнения получают такие порции тепла, чтобы их температура все время оставалась одинаковой (изотермический режим). Это осуществляют при помощи двух термоэлектрических нагревательных элементов, помещенных в спаренный калориметр. В ходе работы в обоих его измерительных ячейках попеременно измеряют (сканируют – отсюда название метода) температуру. Если температуры ячеек различаются, скорости нагрева автоматически изменяют так, чтобы температуры снова выровнялись.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энтальпий физических и химических превращений исследуемых веществ в твердом и жидком можно использовать автоматизированный термоаналитический комплекс (АДКТТМ), работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр. Он представляет собой совокупность четырех взаимодействующих систем: измерительного блока, устройства для откачки и заполнения вакуумной камеры инертным газом (аргоном), автоматизированной системы управления, регистрации и обработки экспериментальных данных, базирующейся на ПК, аналогового преобразователя на основе цифрового вольтметра, соответствующего программного обеспечения. Измерительный блок (ИБ) (рис. 7.11) помещается в вакуумную камеру с крышкой и основанием, изготовленными из нержавеющей стали. На основании камеры крепятся и выводятся системы электроснабжения, охлаждения, выводов сигналов от термопар, датчика давления, вакуумных кранов.

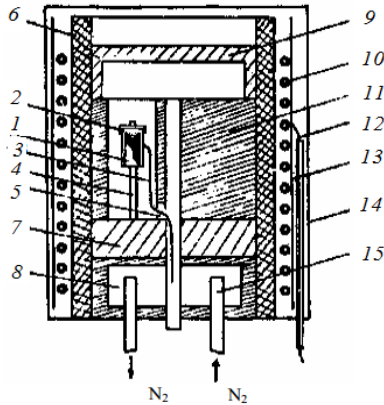


Рис. 7.11. Схема измерительного блока калориметра АДКТТМ:

1 – исследуемый образец, 2 – медная чашка-держатель (их три), 3 – провода термопар (два медных и один константановый), 4 – копелевый стержень (их три), 5 – отверстия (прорези) в экране (их три), 6 – медный стакан, 7 – нижняя часть блока ячейки, 8 – полость для жидкого азота, 9 – медная крышка, 10 – нихромовый нагреватель, 11 – массивный медный экран, 12 – регулирующие термопары (контроль режима нагрева), 13 – кварцевая стеклоткань, 14 – тепловой экран из нержавеющей стали, 15 – трубки из нержавеющей стали для подачи и отвода жидкого азота

ИБ, в свою очередь, крепится на специальной стойке, изолированной от основания тефлоновой прокладкой. Он состоит из блока-ячейки, массивных экранов 11, тепловых экранов, полости для заливки жидкого азота 8. Блок ячейки состоит из массивной медной части 7, к которой строго перпендикулярно и под углом 120° между собой приварены копелевые стержни 4, на верхних концах которых приварены медные чашки-держатели 2 объемом 2 см^3 , в которые вставляются медные или стальные стаканчики, один из которых пустой, два других – с исследуемым и эталонным веществом 1. К боковым поверхностям чашек приварены две медные и одна константановая проволоки 3. Экран 11, в котором имеется три прорези 5 для чашек 2, при помощи винтов плотно укреплен на нижней части блока ячейки. Блок ячейки плотно вставляется в медный стакан 6, который сверху закрывается медной крышкой 9. На медный стакан бифилярно намотан нихромовый нагреватель 10. Снаружи нагреватель изолирован шамотной глиной и обмотан кварцевой стеклотканью 13. Медный стакан с нагревателем окружен тепловым экраном из нержавеющей стали 14. Рядом с нагревателем размещена регулирующие термопары 12. В нижней части блока находится полость, в которую через трубку 15 заливается жидкий азот.

Температура чашки с исследуемым веществом измеряется медь-константановой термопарой, спай которой приварен к боковой поверхности чашек 2. Вспомогательный спай термопары термостатируется при 310 К. Погрешность измерений температуры $\sim 0,3$ К. Разности температур между чашкой с исследуемым веществом и пустой чашкой, а также между чашкой с эталонным веществом и пустой чашкой, DT1 и DT2 соответственно, контролируются дифференциальными термопарами медь-копель-медь. Сигналы всех термопар через электронный коммутатор поступают в цифровой вольтметр.

Для устранения конденсации влаги на измерительной ячейке при низких температурах, предохранения поверхностей чашек и термопарных проводов от окисления при повышенных температурах опыты проводят в атмосфере аргона.

Программируемый блок управления нагревом предназначен для управления нагревателем автоматического дифференциального сканирующего калориметра. Он обеспечивает линейный закон изменения температуры во времени как при нагреве, так и при охлаждении.

Пакет программ системы обработки экспериментальных результатов используется для обслуживания процесса термоаналитических измерений, то есть задания исходных данных, обслуживания блока линейного нагрева, обработки результатов измерений, вывода результатов на магнитный диск, экран и принтер. Кроме того, программное обеспечение позволяет просмотреть и вывести на печать результаты измерений в нужном диапазоне температур, представить температурную зависимость в виде полинома, рассчитать статистическую ошибку измерения, провести расчет энтальпий физических и химических превращений, построить соответствующие графики. Пользователь взаимодействует с программой в диалоговом режиме.

Методом ДСК можно не только определять состав веществ (точнее, чем другими термическими методами), но и измерять их тепловые характеристики. Поскольку любые химические реакции обычно сопровождаются значительными изменениями энтальпии, сфера применения метода очень широка: от проверки чистоты лекарственных препаратов до изучения процессов кристаллизации полимеров. С помощью ДСК можно определить следующие характеристики материалов: энтальпия, энергия плавления; удельная теплоемкость; температура стеклования; степень кристалличности; энтальпия химических реакций; термостабильность; устойчивость к окислению;

старение материалов; чистота кристаллических веществ; фазовые переходы; температура эвтектики у сплавов; полиморфные превращения; идентификация продукта по его теплофизическим характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблем сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии.

Любой производственный процесс на современном производстве начинается с анализа исходных материалов и заканчивается анализом готовой продукции, а контроль оптимального хода самого производственного процесса непосредственно осуществляется с помощью анализа. Поэтому будущим специалистам в области химической технологии необходимо знание основ существующих методов анализа, в том числе и физико-химических методов.

Для изучения теоретических основ физико-химических методов анализа требуются знания, полученные при изучении курсов физики и математики, неорганической, органической, физической и аналитической химии.

Цель изучения дисциплины – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения производственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

В. Оствальд писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
2. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 2: Физико-химические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.
3. Аналитическая химия / Под ред. А.А. Ищенко – М., Высшая школа, 2004.
4. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии. Т.2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков – М., Химия, 1976.
5. *Алексеев, В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М., Химия, 1975.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.
7. *Барковский, В.Ф.* Основы физико-химических методов анализа: Учебник для техникумов / Под ред В.Ф. Барковского. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.
8. *Ляликов, Ю.С.* Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1978. – 536 с.
9. *Тикунова, И.В.* Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пособие / И.В. Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2006. – 208 с.
10. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1997. – 248 с.
11. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 367с.
12. *Лопанов, А.Н.* Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. – 160 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	4
1. Классификация методов анализа	4
2. Требования, предъявляемые к методам анализа	7
3. Основные этапы анализа	9
4. Аналитические реакции	12
5. Метрологическая организация аналитических лабораторий. Применение ЭВМ в аналитической химии	16
Часть II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	18
Глава 1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	21
1.1. Характеристики электромагнитного излучения	21
1.2. Общая теория поглощения света молекулами	23
1.3. Теоретические основы спектроскопических методов анализа ..	24
1.4. Классификация спектроскопических методов анализа	26
1.5. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)	28
1.6. Закон аддитивности оптических плотностей	32
1.7. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия и фотоколориметрия)	34
1.7.1. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	38
1.7.2. Основные приемы фотометрических измерений	39
1.7.3. Фотометрическое титрование	43
1.7.4. Качественный и количественный анализ	44
1.8. Методы нефелометрии и турбидиметрии	45
1.9. Атомно-абсорбционная спектроскопия	47
1.10. Атомно-эмиссионная спектроскопия	48
1.10.1. Фотометрия пламени	50
1.11. Люминесцентный анализ	50
1.11.1. Механизм возникновения люминесценции	52
1.11.2. Выход люминесценции	53
1.11.4. Качественный и количественный анализ	55
1.11.5. Люминофоры	56
1.12. Рефрактометрический метод анализа	57
1.12.1. Аппаратурное оформление рефрактометрического анализа	59

Г л а в а 2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ 62

- 2.1. Теоретические основы ИК-спектроскопии 63
- 2.2. Виды колебаний молекул 64
- 2.3. Принципы действия ИК-спектрометров..... 64
- 2.4. Основные характеристики ИК-спектров 66
- 2.5. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам..... 68

Г л а в а 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА 71

- 3.1. Теоретические основы метода ЯМР-спектроскопии 72
- 3.2. Принцип работы ЯМР-спектрометра 75
- 3.3. Основные характеристики и принципы расшифровки ПМР-спектров..... 78

Г л а в а 4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.... 85

- 4.1. Общая характеристика 85
- 4.2. Сорбционные процессы 87
- 4.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра 87
- 4.4. Классификация хроматографических методов..... 89
- 4.5. Газовая хроматография 95
 - 4.5.1. Газо-адсорбционная хроматография 96
 - 4.5.2. Газо-жидкостная хроматография 97
 - 4.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии.... 98
- 4.6. Жидкостная хроматография 100
 - 4.6.1. Адсорбционная хроматография 101
 - 4.6.2. Ионообменная хроматография 102
 - 4.6.3. Распределительная хроматография 107
 - 4.6.4. Особенности жидкостных хроматографов..... 108
- 4.7. Параметры хроматограммы..... 108
- 4.8. Качественный и количественный анализы в колоночной хроматографии..... 110
- 4.9. Плоскостная хроматография 112
 - 4.9.1. Тонкослойная хроматография 112
 - 4.9.2. Бумажная хроматография 115

Г л а в а 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА..... 117

- 5.1. Общие понятия. Классификация 117
- 5.2. Потенциометрия 117
 - 5.2.1. Электроды, используемые в потенциометрии 119
 - 5.2.2. Виды потенциометрического метода анализа 123
- 5.3. Вольтамперометрия..... 126

5.3.1. Виды вольтамперометрических методов анализа	132
5.4. Кондуктометрия	135
5.4.1. Виды кондуктометрического метода анализа.....	137
5.5. Кулонометрия	139
5.5.1. Виды кулонометрии	140
5.6. Электрогравиметрический метод анализа.....	141
5.6.1. Методы электроанализа.....	143
Г л а в а 6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	144
6.1. Природа рентгеновских лучей	145
6.2. Основы рентгеноструктурного анализа	147
6.3. Методы рентгеноструктурного анализа	148
6.4. Качественный и количественный анализ	150
Г л а в а 7. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	153
7.1. Дифференциальный термический анализ	155
7.2. Термогравиметрический анализ.....	161
7.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	163
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	168
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	169

Учебное издание

Полуэктова Валентина Анатольевна
Мухачева Валентина Дмитриевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Подписано в печать 08.02.18.	Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 10,3.	Уч.-изд. л. 11,1.
Тираж 68 экз.	Заказ	Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46