

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



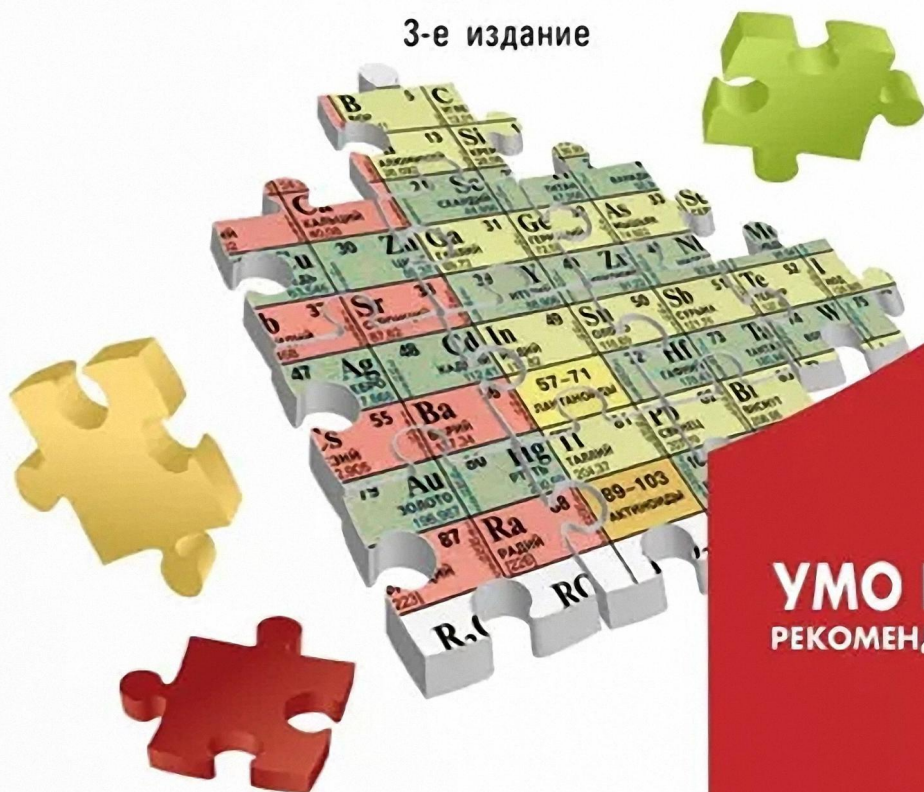
Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Книга 2. Физико-химические методы анализа

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

3-е издание



**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

УМО рекомендует

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

**Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **КНИГА 2**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ**

**3-е издание, исправленное и дополненное**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным и аграрным направлениям*

**Москва ■ Юрайт ■ 2020**

УДК 543(075.8)  
ББК 24.2я73  
А46

**Авторы:**

**Александрова Эльвира Александровна** — доктор химических наук, профессор кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина;

**Гайдукова Нина Георгиевна** — кандидат химических наук, профессор кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина.

**Рецензенты:**

**Шеховцова Т. Н.** — доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

**Темердашев З. А.** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета;

**Смарыгин С. Н.** — кандидат химических наук, профессор кафедры химии РГАУ—МСХА имени К. А. Тимирязева.

**Александрова, Э. А.**

**А46** Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 344 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-09460-2 (кн. 2)

ISBN 978-5-534-09358-2

Издание рекомендовано в качестве основного учебника по аналитической химии в аграрных вузах, а также будет полезно для химиков-аналитиков агропромышленного комплекса и сотрудников природоохранных учреждений и лабораторий. Впервые современная теория и практика химического анализа агросистем представлена отдельным изданием комплексно, включая метрологию, методы пробоотбора и пробоподготовки, качественный и количественный анализ сельскохозяйственных объектов.

Книга 2 знакомит с принципами работы наиболее распространенных аналитических приборов спектрального анализа, используемых для анализа объектов сельского хозяйства и контроля качества окружающей среды. Описаны краткие основы радиоактивационного анализа, масс-спектрометрии, поляриметрии, рефрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и термического анализа. В конце глав приведены примеры расчетов типовых задач, контрольные вопросы и задания, а также лабораторный практикум.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов аграрных высших учебных заведений.*

УДК 543(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN 978-5-534-09460-2 (кн. 2)

ISBN 978-5-534-09358-2

© Александрова Э. А., Гайдукова, Н. Г., 2014

© Александрова Э. А., Гайдукова, Н. Г., 2018,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

## Оглавление

Предисловие к третьему изданию .....	8
--------------------------------------	---

### Часть IV ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### Раздел I. Общетеоретические вопросы

Глава 21. Общая характеристика физико-химических методов анализа .....	12
21.1. Классификация методов анализа .....	12
21.2. Основные методы анализа в сельском хозяйстве и агроэкологии .....	14
21.3. Метрологические характеристики инструментальных методов анализа ....	15
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	20
Глава 22. Физико-химические методы анализа и аналитический контроль объектов окружающей среды .....	21
22.1. Задачи физико-химических методов в сельскохозяйственном анализе ....	21
22.2. Физико-химические методы анализа — главная инструментальная база контроля качества сельскохозяйственной продукции и мониторинга состояния агроэкологических систем .....	23
22.3. Требования ГОСТ к методам анализа объектов окружающей среды .....	25
22.4. Перспективы развития физико-химических методов анализа .....	26
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	27

#### Раздел II. Спектральные методы анализа

Глава 23. Атомная спектроскопия .....	29
23.1. Происхождение атомных спектров .....	29
23.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) .....	33
23.2.1. Атомизаторы .....	34
23.2.2. Факторы, влияющие на интенсивность излучения .....	38
23.2.3. Метрологические характеристики атомно-эмиссионного метода ..	43
23.2.4. Качественный и количественный эмиссионный спектральный анализ .....	44
23.2.5. Аппаратура и техника выполнения работ в атомно-эмиссионном спектральном анализе .....	47
23.2.6. Лабораторные работы по эмиссионной пламенной фотометрии ....	54
23.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) .....	59
23.3.1. Теоретические основы ААС .....	59
23.3.2. Источники излучения в ААС и метрологические характеристики метода .....	64



23.3.3. Техника атомно-абсорбционного анализа .....	66
23.3.4. Лабораторные работы по атомно-абсорбционной спектроскопии ..	69
23.4. Рентгеновская спектроскопия .....	75
23.4.1. Типы рентгеновских излучений .....	75
23.4.2. Источники ионизации атома в рентгеновской спектроскопии .....	77
23.4.3. Классификация методов рентгеновской спектроскопии .....	78
23.4.4. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФА) .....	79
23.4.5. Применение РФА в агрохимическом анализе .....	81
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	82
<b>Глава 24. Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ ....</b>	<b>84</b>
24.1. Происхождение молекулярных спектров поглощения .....	84
24.2. Законы поглощения света .....	85
24.2.1. Закон Бугера — Ламберта — Бера .....	86
24.2.2. Закон аддитивности .....	90
24.3. Методы определения концентрации веществ, поглощающих излучение в видимой и УФ-областях спектра .....	91
24.3.1. Методы анализа единичных проб .....	92
24.3.2. Методы градуировочного графика .....	93
24.3.3. Дифференциальная спектрофотометрия .....	96
24.3.4. Фотометрическое титрование .....	98
24.3.5. Источники ошибок при фотометрировании .....	99
24.4. Аппаратура фотометрии .....	100
24.4.1. Общая характеристика .....	100
24.4.2. Правила работы на спектрофотометре «UNICO 1201» («ЮНИКО») ....	101
24.4.3. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3 .....	106
24.5. Лабораторные работы в спектрофотометрии и фотоколориметрии .....	109
Работа 24.5.1. Определение содержания меди(II) в растворе по значению молярного показателя поглощения .....	109
Работа 24.5.2. Определение железа(III) в растворе методом градуировочного графика .....	112
Работа 24.5.3. Спектрофотометрическое определение марганца в почве .....	116
Работа 24.5.4. Определение алюминия методом сравнения .....	118
Работа 24.5.5. Спектрофотометрическое определение содержания гумуса в почвенном образце .....	120
24.6. Спектрометрия инфракрасная и комбинационного рассеяния .....	123
24.6.1. Инфракрасная (ИК) спектроскопия .....	123
24.6.2. Спектрометрия комбинационного рассеяния (КР) .....	127
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	129
<b>Глава 25. Спектроскопия рассеяния, отражения и флуоресценции .....</b>	<b>131</b>
25.1. Теоретические основы спектроскопии рассеяния .....	131
25.2. Фототурбидиметрия .....	132
25.3. Нефелометрический метод анализа .....	133
25.4. Молекулярная флуоресценция .....	134
25.5. Спектроскопия диффузного отражения (СДО) .....	138
25.6. Лабораторные работы .....	140

Работа 25.6.1. Турбидиметрическое определение хлорид-ионов в воде.....	140
Работа 25.6.2. Нефелометрическое определение концентрации золя гидроксида железа в почвенной вытяжке.....	142
Контрольные вопросы и задания.....	145

### **Раздел III. Электрохимические методы анализа**

#### **Глава 26. Общие вопросы..... 146**

26.1. Понятия и термины электрохимии .....	146
26.2. Классификация электрохимических методов анализа.....	147
26.3. Электрохимическая ячейка .....	147
26.4. Обратимость электрохимических реакций .....	151
Контрольные вопросы и задания.....	152

#### **Глава 27. Потенциометрический анализ .....153**

27.1. Сущность метода, область его применения .....	153
27.2. Потенциометрическое титрование .....	154
27.3. Аппаратура потенциометрии .....	156
27.3.1. Индикаторные электроды .....	156
27.3.2. Измерительные устройства потенциометрии.....	160
27.4. Лабораторные работы.....	166
Работа 27.4.1. Определение pH и ОВП почвенных вытяжек.....	166
Работа 27.4.2. Ионметрический метод определения содержания магния в почве .....	168
Работа 27.4.3. Ионметрическое определение содержания калия в почве.....	171
Работа 27.4.4. Ионметрическое определение нитрат-ионов в почвенной вытяжке.....	173
Работа 27.4.5. Определение общей кислотности почвенных растворов методом потенциометрического титрования .....	175
Работа 27.4.6. Определение карбонатов и гидрокарбонатов в водной вытяжке засоленных почв или в грунтовых водах методом потенциометрического титрования.....	178
Контрольные вопросы и задания.....	181

#### **Глава 28. Кондуктометрический анализ .....183**

28.1. Основные понятия и термины кондуктометрии.....	183
28.2. Прямая кондуктометрия.....	187
28.3. Кондуктометрическое титрование.....	188
28.4. Аппаратура для кондуктометрических измерений .....	191
28.4.1. Кондуктометр «ОК 102/1».....	192
28.4.2. Кондуктометр типа «Эксперт-002» .....	193
28.5. Лабораторные работы.....	194
Работа 28.5.1. Определение содержания сульфат-ионов в водных растворах методом кондуктометрического титрования .....	194
Работа 28.5.2. Кондуктометрический метод определения содержания хлорид-ионов в грунтовых водах.....	197
Работа 28.5.3. Кондуктометрический метод определения ионов и общей минерализации воды.....	199
Контрольные вопросы и задания.....	202

<b>Глава 29. Вольтамперометрические методы анализа.....</b>	<b>203</b>
29.1. Основы вольтамперометрии (полярографии) .....	203
29.2. Классическая полярография.....	206
29.3. Метрологические характеристики полярографических методов анализа .....	207
29.4. Методы вольтамперометрии .....	208
29.5. Качественный и количественный полярографический анализ .....	212
29.6. Аппаратура вольтамперометрии.....	214
29.7. Лабораторные работы.....	216
Работа 29.7.1. Полярографический метод определения кадмия в зерне и продуктах его переработки.....	216
Работа 29.7.2. Определение содержания Cu(II), Pb(II) и Cd(II) методом инверсионной вольтамперометрии .....	218
Контрольные вопросы и задания.....	220

## **Раздел IV. Хроматографические методы анализа (хроматография)**

<b>Глава 30. Общие вопросы хроматографии .....</b>	<b>222</b>
30.1. Сущность хроматографического анализа .....	222
30.2. Классификация хроматографических методов.....	223
30.3. Теоретические основы хроматографии.....	225
Контрольные вопросы и задания.....	230
<b>Глава 31. Газовая хроматография.....</b>	<b>231</b>
31.1. Виды газовой хроматографии .....	231
31.2. Детекторы в газовой хроматографии.....	233
31.3. Количественная оценка хроматограмм .....	238
31.4. Лабораторная работа. Анализ смеси органических растворителей методом газожидкостной хроматографии.....	239
Контрольные вопросы и задания.....	242
<b>Глава 32. Жидкостная хроматография.....</b>	<b>243</b>
32.1. Классификация методов жидкостной хроматографии .....	243
32.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	244
32.3. Ионобменная хроматография (ИОХ) .....	247
32.4. Плоскостная хроматография (бумажная и тонкослойная) .....	253
32.5. Лабораторные работы.....	258
Работа 32.5.1. Ионобменный метод определения нитратов в азотных удобрениях .....	258
Работа 32.5.2. Определение подвижного цинка в почвах с применением анионитов .....	260
Работа 32.5.3. Разделение катионов меди и кадмия методом тонкослойной хроматографии .....	262
Работа 32.5.4. Разделение, качественное и количественное определение аминокислот методом бумажной хроматографии.....	264
Работа 32.5.5. Определение общего содержания анионов в водной вытяжке почвы с применением катионитов.....	267
Контрольные вопросы и задания.....	269

**Раздел V. Различные физические методы анализа,  
применяемые в агрохимии и почвоведении Глава**

<b>33. Методы анализа, основанные на радиоактивности</b>	<b>270</b>
33.1. Теоретические основы радиометрических методов	271
33.2. Методы детектирования и измерения радиоактивного излучения	275
33.3. Радиоактивационный анализ	279
33.4. Нейтронно-активационный анализ объектов окружающей среды	281
33.5. Методы определения содержания химических элементов по излучению их естественных радиоактивных изотопов	283
33.6. Мессбауэровская спектроскопия	285
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	287
<b>Глава 34. Термический анализ</b>	<b>289</b>
34.1. Общие положения	289
34.2. Термогравиметрия	290
34.3. Термический анализ и дифференциальный термический анализ	292
34.4. Термотитриметрия	296
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	298
<b>Глава 35. Масс-спектрометрия</b>	<b>299</b>
35.1. Общие понятия	299
35.2. Техника эксперимента	300
35.3. Хромато-масс-спектрометрия	303
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	306
<b>Глава 36. Рефрактометрический и поляриметрический методы анализа</b>	<b>307</b>
36.1. Основные понятия рефрактометрического метода	307
36.2. Основные понятия поляриметрии	309
36.3. Правила работы на ручном рефрактометре RR-11	310
36.4. Правила работы на поляриметре-сахариметре СУ-4	311
36.5. Лабораторные работы	312
Работа 36.5.1. Определение содержания сахара в растительных образцах на рефрактометре RR-11	312
Работа 36.5.2. Поляриметрическое определение содержания сахарозы (глюкозы) в исследуемом растворе	313
Работа 36.5.3. Поляриметрическое определение содержания сахара в растительных образцах	315
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	316
<b>Глава 37. Радиоспектроскопические методы</b>	<b>318</b>
37.1. Понятия и термины	318
37.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	319
37.3. Ядерный магнитный резонанс	321
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	329
<b>Словарь понятий и терминов (глоссарий)</b>	<b>330</b>
<b>Библиографический список литературы (книга 2)</b>	<b>335</b>
<b>Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия»</b>	<b>338</b>
<b>Приложение</b>	<b>339</b>

## Предисловие к третьему изданию

Книга вторая включает четвертую часть учебника по аналитической химии и соответствует типовой программе дисциплины «Физико-химические методы анализа» для подготовки студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования сельского хозяйства по агрохимическому, агрономическому, агроэкологическому и другим профилям. Задача учебника — ознакомить студентов с основами физико-химических методов анализа, принципами работы аналитического оборудования и дать возможность приобретения практических навыков работы с современными аналитическими приборами. В учебнике отражен многогранный, более полувековой опыт учебной работы кафедры неорганической и аналитической химии Кубанского государственного аграрного университета по химическим и физико-химическим методам анализа.

В данной книге рассматриваются закономерности физических и физико-химических процессов, приводящих к формированию аналитических сигналов в спектральных, электрохимических и хроматографических методах, используемых для анализа объектов сельского хозяйства и контроля качества окружающей среды. Дано описание принципов действия важнейших приборов спектрального анализа, электрохимических методов (ионометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия), хроматографии.

Содержание книги 2 представлено в пяти разделах. Раздел 1 «Общетеоретические вопросы» включает две главы, в которых рассматривается общая характеристика физико-химических методов анализа и их роль в аналитическом контроле объектов окружающей среды. Раздел 2 «Спектральные методы анализа» состоит из трех глав, посвященных атомной спектроскопии, молекулярно-абсорбционной (в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра) и спектроскопии рассеяния, отражения и флуоресценции. В разделе 3 «Электрохимические методы анализа» четыре главы, где изложены общие вопросы, потенциометрический анализ, кондуктометрический и вольтамперометрические методы анализа. Раздел 4 «Хроматографические методы анализа» включает три главы, рассматривающие общие вопросы, газовую и жидкостную хроматографию. Последний раздел посвящен различным физическим методам анализа, применяемым в агрохимии, почвоведении, агроэкологическом мониторинге. В этом разделе описаны теоретические основы и область применения радиоактивного и термического анализа, масс-спектрометрии, рефрактометрии, поляриметрии и радиоспектроскопических методов анализа (ЭПР, ЯМР).



В лабораторном практикуме приведены методики анализа почв, удобрений, природных вод, растительного материала, что дает студентам возможность выбрать метод анализа, исходя из состава и свойств анализируемого материала, приобрести навыки выполнения аналитических операций и работы на приборах.

Для закрепления опорных знаний и контроля самостоятельной работы в конце глав даны вопросы и задания по теоретическому материалу и лабораторным работам.

Материал второй книги связан с содержанием первой, в которой рассматриваются общие вопросы: метрология, обработка результатов анализа, пробоотбор, пробоподготовка, роль различных видов химического равновесия в аналитической химии, качественный анализ и химические методы количественного (гравиметрия и титриметрия). Эта связь неразрывна, так как физикохимические методы находят все большее применение в качественном анализе, гравиметрии и титриметрии.

Учебник предназначен для подготовки студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования аграрных колледжей.

В результате изучения курса «Физико-химические метода анализа» по данному учебнику студент должен освоить:

***трудовые действия***

- владения навыками организации рабочего места, техникой и методикой выполнения химического анализа инструментальными методами;
- практическими способностями поиска научной и профессиональной информации с использованием современных компьютерных средств, сетевых технологий и справочных данных по аналитической химии;
- основными приемами и техникой выполнения экспериментов на спектрофотометрах, фотоэлектроколориметрах, флуориметрах, потенциометрах, рН-метрах, кондуктомерах, хроматографах и др.;
- методами приготовления растворов заданной концентрации и их стандартизации;
- навыками проведения научных исследований, как в составе группы, так и самостоятельно, применяя при этом оптимальные современные инструментальные методы анализа;
- способностью и готовностью выбрать и реализовать в производственной лаборатории наиболее эффективный физико-химический метод анализа целевого сельскохозяйственного объекта;

***необходимые умения***

- выполнить градуировку основных приборов атомно-эмиссионного, атомно- и молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, потенциометрии, кондуктометрии и хроматографии;
- готовить растворы с заданной концентрацией определяемых веществ (государственные стандартные образцы ГСО) для градуировки приборов;
- прогнозировать возможность образования осадков при смешивании реагентов с аликвотами почвенных и растительных вытяжек;

- проводить определение калия и натрия в почвенных и растительных вытяжках методом эмиссионной пламенной фотометрии;
- определять подвижные формы тяжелых металлов в почвенных вытяжках методом атомно-абсорбционной спектроскопии;
- выполнять спектрофотометрическое определение гумуса, марганца, алюминия в почвенных образцах;
- осуществлять потенциометрическое определение pH и ОВП почвенных вытяжек, содержания в них калия, магния, нитрат- и гидрокарбонат-ионов;
- применять кондуктометрический метод для определения содержания сульфат- и хлорид-ионов в грунтовых водах;
- использовать методы жидкостной хроматографии для определения нитратов в азотных удобрениях, подвижного цинка в почвах, для разделения катионов меди и кадмия тонкослойной хроматографией;
- анализировать и логически аргументировать полученные результаты физико-химических исследований;
- самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по физико-химическим методам анализа;

**необходимые знания**

- роли и значения физико-химических методов анализа в сельскохозяйственном производстве, в практической деятельности специалиста АПК;
- классификации, сущности физико-химических методов анализа, современного состояния, направлений и перспектив развития;
- основных инструментальных методов анализа сельскохозяйственных объектов и окружающей среды;
- основ математической статистики в химическом анализе.

Авторы выражают глубокую благодарность официальным рецензентам: профессору кафедры химии РГАУ—МСХА имени К. А. Тимирязева С. Н. Смаришину, заведующему кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета З. А. Темердашеву, заведующему кафедрой физической химии Кубанского государственного аграрного университета С. П. Доценко за конструктивные замечания и ценные рекомендации, сделанные при просмотре рукописи, которые были учтены при окончательном редактировании.

**Авторы**

# **Часть IV**

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ**

# **МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

---

---

# Раздел I

## ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

### Глава 21

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Химические методы количественного анализа (книга 1, часть 3) — гравиметрические, титриметрические — характеризуются сравнительно небольшой чувствительностью, требуют больших затрат времени.

Физические и физико-химические методы анализа (инструментальные) находят все более широкое применение в химико-аналитических целях благодаря повышенной (по сравнению с химическими методами) чувствительности и экспрессности. При анализе инструментальными методами, как правило, требуется незначительное количество анализируемого вещества, содержание определяемого компонента в образце может быть чрезвычайно мало ( $10^{-9}$ — $10^{-10}$  моль/л). Важное преимущество физико-химических методов — их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно определять десятки компонентов.

### 21.1. Классификация методов анализа

По происхождению аналитического сигнала все методы анализа можно разделить на три группы: химические, физико-химические и физические (книга 1, часть 3, гл. 14).

В химических методах используют различные типы реакций: нейтрализации, окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения, растворения.

**Химическими методами анализа** являются: гравиметрические и титриметрические методы. Для регистрации аналитического сигнала используют аналитические весы, измерительную посуду (бюретки, мерные пипетки), иногда аналитический сигнал фиксируют визуально (выделение газа, изменение окраски индикатора).

**Физико-химические методы анализа** включают: электрохимические, молекулярно-спектроскопические, кинетические, термометрические, хроматографические и др. Часто для получения сигнала опреде-

ляемый компонент переводят из одной химической формы в другую, используя различные типы химических реакций, протекающих, в основном, в растворах.

К **физическим методам** относят: спектральные (атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгеновский), радиохимические, ядерно-физические. В этих методах в большинстве случаев химическая форма и агрегатное состояние не имеют значения, так как возникновение аналитического сигнала связано с участием внутренних электронов или ядер атомов.

В физико-химических и физических методах анализа для регистрации сигнала используют специальные измерительные устройства (инструменты), поэтому их часто объединяют в одну группу и называют *инструментальными методами*.

Четких границ между химическими, физико-химическими и физическими методами нет.

В зависимости от задач анализа инструментальные методы классифицируют по следующим группам.

**1. Методы определения элементов** (элементный анализ). В эту группу входят: спектральный анализ (атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный), активационный, масс-спектрометрия неорганических веществ.

**2. Вещественный и молекулярный анализ.** К важнейшим методам молекулярного анализа относятся: молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра, инфракрасная (ИК) спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектропия (МС).

**3. Локальный анализ и анализ поверхности.** Значительная роль анализа поверхности и межфазных границ обусловлена необходимостью получения информации о химических процессах, происходящих на поверхности: коррозии, адсорбции, пассивации, сегрегации, а также реакционной способности веществ.

Методы анализа поверхности и локального анализа основаны на использовании неподвижных и сканирующих сфокусированных пучков электромагнитного излучения, электронов, ионов. Наиболее широко используются фотонно-зондовые, электронно-зондовые, ионно-зондовые, полевые зондовые и сканирующие зондовые методы.

**4. Структурный анализ.** Основным методом является рентгенофазовый анализ. Это метод качественного или количественного определения числа и соотношений кристаллических фаз в системах различной сложности, основанный на явлении дифракции.

**5. Методы разделения и концентрирования.** Объекты анализа в сельском хозяйстве и агрохимии представляют собой сложные многокомпонентные системы. В ходе анализа возникает необходимость отделения мешающих определению компонентов от определяемых. Для этого используют разнообразные методы разделения и концентрирования: хроматографические, экстракционные, электрохимические.



В 1977 г. академик Ю. А. Золотов ввел понятие «гибридные методы». Эти методы анализа сочетают процессы разделения (хроматографические) с последующим спектроскопическим детектированием.

К ним относятся: газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ЖХ-МС), тонкослойная хромато-инфракрасная спектрометрия (ТСХ-ИК) и другие методы.

Инструментальные методы анализа имеют свои особенности.

1. Необходимость калибровки шкалы прибора с помощью эталонов, т. е. образцов, состав которых точно известен.

2. Обязательное проведение контрольного («холостого») опыта: проведение всей процедуры анализа без участия аналитической пробы или с использованием образца (холостой пробы), имеющего химический состав, аналогичный таковому в пробе, но не содержащего определяемый компонент.

3. При использовании приборов необходимо снизить шумы, связанные с работой его отдельных узлов и электросети, искажающих показания.

## **21.2. Основные методы анализа в сельском хозяйстве и агроэкологии**

Физико-химические методы анализа являются инструментальной базой контроля качества продукции сельского хозяйства и мониторинга состояния агроэкосистем. Объектами анализа в сельском хозяйстве и агроэкологии являются: почва, вода, удобрения, растительные образцы, продукция растениеводства и животноводства.

Особенность этих объектов анализа — сложный химический состав, многофазность. Важнейшим показателем химического состояния почв, их свойств является элементный состав: содержание макроэлементов (Si, O, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C, N, P, S), микроэлементов (B, Cu, I, Mn, Mo, Zn, Co, Cr, Ni, V) и загрязняющих веществ (As, Cd, F, Hg, Pb, Sb, Se, Tl и др.).

Количественному определению элементов в почвенных и растительных образцах предшествует процесс их минерализации (книга 1, гл. 3).

Анализ сельскохозяйственных объектов на содержание микроэлементов и загрязняющих веществ сопряжен с процессами разделения и концентрирования.

Аналитический контроль качества природных вод, почвенного раствора основан на определении активности ионов и соединений, учета всех видов форм, в которых они находятся.

Учитывая все особенности объектов анализа в агрохимии, почвоведении и агроэкологии, для определения их химического состава, структуры и свойств наибольшее применение получили спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа.

**Спектральные методы анализа** основаны на идентификации эмиссионных или абсорбционных спектров исследуемого вещества в различных его областях.

Спектральные методы классифицируют в зависимости от длины волны спектра излучения или поглощения: гамма-спектроскопия; рентгеноспектроскопия; оптическая спектроскопия (УФ, видимая); инфракрасная спектроскопия (ИК); радиоспектроскопия.

Для определения элементного состава анализируемых объектов применяют атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгеновский спектральный анализ. В целях вещественного и молекулярного анализа широко используется молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра.

**Электрохимические методы анализа** основаны на регистрации электрохимических параметров определяемого вещества.

- Потенциометрические: основаны на регистрации электродного потенциала или напряжения в цепи.
- Кондуктометрические: основаны на регистрации удельной электрической проводимости ( $\sigma$ , См), или сопротивления ( $R$ , Ом).
- Полярографические: основаны на регистрации диффузионного тока, возникающего при проведении процесса электролиза с применением микроэлектрода.
- Кулонометрические: основаны на регистрации количества электричества, израсходованного при выделении вещества в процессе электролиза.

Электрохимические методы незаменимы при анализе природных вод, вытяжек из почвенных и других объектов на содержание различных ионов, определение общей минерализации. Современные полярографические методы анализа (инверсионная вольтамперометрия) находят широкое применение для определения микроэлементов и загрязняющих веществ в анализируемых материалах.

**Хроматографические методы** основаны на различной способности веществ к сорбции и распределению их между двумя несмешивающимися фазами: неподвижная фаза — сорбент, подвижная — элюент.

Современные хроматографические методы в сочетании со спектроскопическими и электрохимическими детекторами позволяют автоматизированно проводить стадии разделения, концентрирования и определения почти всех компонентов пищевых продуктов, почв, растений, удобрений.

### **21.3. Метрологические характеристики инструментальных методов анализа**

Конечная цель любого химического анализа заключается в получении достоверных и надежных результатов, правильно отражающих качественный и количественный состав анализируемого вещества. Основными характеристиками инструментальных методов анализа являются: чувствительность, предел обнаружения, воспроизводимость и точность результатов, селективность, экспрессность.

**Чувствительность** выражает изменение аналитического сигнала ( $y$ ) с изменением концентрации определяемого компонента (аналита).

Количественно чувствительность метода характеризуется коэффициентом чувствительности  $H$ :

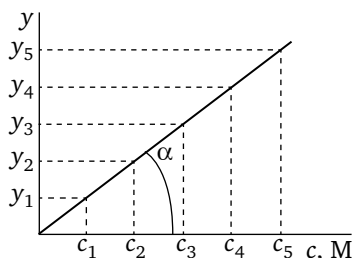
$$H = \frac{\Delta y}{\Delta c}, \quad (21.1)$$

где  $\Delta y$  — изменение величины аналитического сигнала;  $\Delta c$  — изменение концентрации определяемого компонента.

Метод анализа чувствителен, если небольшие изменения концентрации аналита вызывают относительно большие изменения величины аналитического сигнала.

Связь между аналитическим сигналом  $y$  измеряемой физической величины  $X$  и концентрацией  $c$  определяемого компонента описывается функцией  $y = f(c)$ , называемой *градуировочной*.

Градуировка в химическом анализе — экспериментальное установление функциональной зависимости (градуировочной характеристики) между аналитическим сигналом и содержанием аналита в пробе, которая может быть представлена в виде градуировочного графика (книга 1, гл. 1, п. 1.7). График строят в координатах «аналитический сигнал — содержание компонента», используя результаты измерений аналитического сигнала в стандартных образцах с различным и точно известным содержанием определяемого компонента (рис. 21.1).



**Рис. 21.1. Градуировочный график:**

$y$  — аналитический сигнал;

$c$  — концентрация определяемого компонента

Измерив аналитический сигнал в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику.

Для линейной градуировочной характеристики чувствительность выражается значением тангенса угла наклона  $\alpha$  градуировочной прямой. Оптimalен график, на котором крайние значения по оси абсцисс ( $c$ ) и по оси ординат ( $y$ ) могут образовать квадрат, т. е. угол наклона градуировочной прямой приближается к  $45^\circ$ .

Одной из важнейших характеристик метода является возможность определения низких содержаний элементов, веществ в анализируемом объекте, т. е. определение микроконцентраций ( $10^{-5}$ — $10^{-2}$  %), ультрамикроконцентраций ( $10^{-8}$ — $10^{-5}$  %), субмикроконцентраций ( $10^{-15}$ —

10<sup>-12</sup> %). Количественно эта способность метода характеризуется пределом обнаружения ( $c_{\min}$ ).

**Предел обнаружения** — минимальное содержание определяемого компонента в анализируемой пробе, которое может быть обнаружено данным методом с заданной вероятностью. Чаще всего предел обнаружения выражают в процентах или приводят его абсолютное значение в нанограммах (10<sup>-9</sup> г). При расчете предела обнаружения применяемого метода учитывают аналитический сигнал холостой пробы (фон)  $y_{\phi}$ , чувствительность метода  $H$ , минимальное значение аналитического сигнала  $y_{\min}$ , который может быть зарегистрирован прибором в данном методе ( $y_{\min} > y_{\phi}$ ):

$$c_{\min} = \frac{y_{\min} - y_{\phi}}{H}. \quad (21.2)$$

Реально определяемые концентрации элементов на один-два порядка выше предела обнаружения. Поэтому важной характеристикой метода является *диапазон определяемых концентраций*, т. е. интервал содержания компонента, в котором возможно его определение данным методом. Наименьшее значение концентрации называют нижним пределом определяемых содержаний ( $c_n$ ), а максимальное значение — верхним пределом ( $c_v$ ).

Быстрые изменения технических возможностей аналитической химии, произошедшие за последние 50 лет, позволили снизить пределы обнаружения, работать с малыми пробами и с меньшими уровнями концентраций (рис. 21.2).

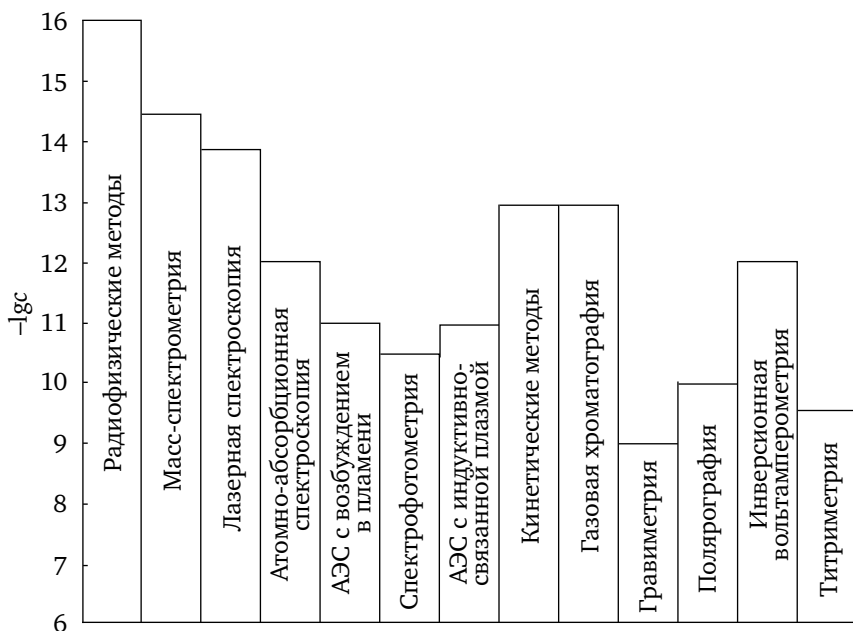


Рис. 21.2. Нижние границы определяемых содержаний компонентов некоторых методов анализа (здесь АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия)

Пределы обнаружения микрограммового уровня ( $10^{-6}$  г) дошли до уровня менее пикограмм ( $10^{-12}$  г). Пробы миллиметрового размера являлись достижением в 1950 г. Сегодня часто оперируют пробами с размерами менее микрометра или даже с единичными атомами, наблюдаемыми в аналитический электронный микроскоп. Время анализа уменьшилось с нескольких часов, а в отдельных случаях и дней, ранее требовавшихся для полного качественного и количественного анализа, до фемтосекунд ( $10^{-15}$  с), как, например, в случае спектроскопических исследований молекулярной динамики в режиме реального времени непосредственно в процессе эксперимента.

**Воспроизводимость результатов анализа** — характеристика результатов анализа, определяемая близостью результатов анализа одной и той же пробы, по единой методике, с применением различных экземпляров оборудования, разными операторами, в разных лабораториях. Критерием воспроизводимости результатов анализа в серии из  $n$  измерений величины  $X$  является относительное стандартное отклонение  $s_r$ :

$$s_r = \frac{s_{\bar{X}}}{\bar{X}}, \quad (21.3)$$

где  $s_{\bar{X}}$  — стандартное отклонение (дисперсия средней квадратичной);  $\bar{X}$  — среднее значение величины  $X$   $\left( \bar{X} = \frac{\sum X}{n} \right)$ .

Относительное стандартное отклонение выражают в долях единицы или в процентах (0,1 или 10 %) (см. Книгу 1, гл. 1, параграф 1.8).

Повышению воспроизводимости способствуют автоматизация и математическое обеспечение всего процесса анализа. Чем меньше величина относительного стандартного отклонения, тем выше воспроизводимость.

Однако бывает, что и при хорошей воспроизводимости точность анализа недостаточна из-за больших систематических погрешностей (см. Книгу 1, гл. 1).

**Точность результатов анализа** — степень близости результата анализа и принятого опорного значения измеряемой величины.

Для выявления систематической погрешности используют определенные приемы.

1. Анализ стандартных образцов (СО) — специально подготовленных материалов, состав и свойства которых точно установлены и официально удостоверены (например: стандартные образцы почв, зерна пшеницы, злаковой травосмеси и др.). Обязательное условие применения стандартных образцов — максимальная близость состава и свойств СО и анализируемого образца.

2. Использование различных масс навесок для анализа.

3. Анализ методом добавок (вводят точно известное количество определяемого компонента в анализируемый объект).

4. Проведение анализа другими методами, в разных лабораториях.

Точность серии результатов измерений включает сочетание случайной и систематической погрешностей.



**Селективность метода** означает, что регистрируемый аналитический сигнал является характеристическим только для данного компонента, т. е. метод позволяет в данных условиях обнаружить и определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих в пробе веществ. Если метод или методика позволяют обнаруживать и определять только один компонент, то их называют специфичными.

**Экспрессность метода** (быстрота проведения анализа) — одно из основных требований при выборе метода или методики анализа. Основное время при проведении химического анализа затрачивается на подготовку пробы к анализу, поэтому следует выбирать наиболее селективные методы и методики, не требующие специальной пробоподготовки.

При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию процесса анализа, который позволяет облегчить труд аналитика, снизить погрешности отдельных операций и уменьшить его стоимость.

**Условия выбора метода анализа** перечислены ниже.

1. Четкое знание цели анализа.
2. Получение достоверных и надежных результатов, правильно отражающих качественный и количественный состав анализируемой пробы.
3. Знание свойств и особенностей анализируемого объекта: агрегатное состояние; летучесть; химические свойства образца, определяемого компонента и сопутствующих примесей.
4. Избирательность метода, методики или отдельной реакции, на которой основано обнаружение или определение компонента, — важный фактор успешного достижения цели анализа.

Выбирая метод анализа, необходимо сравнить метрологические характеристики нескольких методов, применяемых для определения аналита в анализируемом материале (табл. 21.1).

Таблица 21.1

**Метрологические характеристики некоторых методов анализа**

Метод анализа	Предел обнаружения		s <sub>r</sub> (относительное стандартное отклонение)
	абсолютный, нг	%	
Атомно-эмиссионная спектрография:			
дуга постоянного тока	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-2</sup>	0,05—0,1
пламя	1	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-2</sup>	0,005—0,05
Атомно-абсорбционный спектральный анализ:			
с электротермической атомизацией	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-9</sup>	0,006—0,05
с пламенной	10 <sup>-1</sup> —1	10 <sup>-7</sup>	0,005—0,02
Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ	10	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-2</sup>	0,01—0,1
Инверсионная вольтамперометрия	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-9</sup>	0,05—0,1

Например, исходя из предела обнаружения различных методов, для определения микроэлементов в почвенной вытяжке подходят атомно-абсорбционный спектральный анализ и инверсионная вольтамперометрия.

Сравнивая относительное стандартное отклонение этих методов, можно сказать, что больше подходит атомно-абсорбционная спектрометрия, обеспечивающая лучшую воспроизводимость результатов анализа.

## **Контрольные вопросы и задания**

1. Каковы преимущества физико-химических методов анализа перед химическими?
2. Что такое чувствительность метода? Укажите ее количественные характеристики.
3. Дайте определение понятий: воспроизводимость и точность результатов анализа.
4. Каковы особенности объектов анализа в сельском хозяйстве и агроэкологии?
5. Дайте характеристику основных физико-химических методов анализа, применяемых в агрохимии, почвоведении и агроэкологии.
6. Какие методы анализа можно использовать для определения фосфатов в почве?
7. Выберите методы анализа для определения в почвенной вытяжке:  
а) калия; б) органических веществ; в) ионов водорода.
8. По каким признакам классифицируют физико-химические методы анализа? Какие методы используют для элементного анализа?

## **Глава 22**

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

### **22.1. Задачи физико-химических методов в сельскохозяйственном анализе**

Лабораторные методы анализа растений, почв и удобрений включают биохимические, микробиологические, агрохимические исследования, основанные на методах химического количественного анализа. Многообразие органических и неорганических соединений в составе растений, почв, удобрений создает значительные трудности при анализе: трудоемкость операции подготовки образцов к анализу, разделение многокомпонентных смесей, удаление мешающих анализу компонентов, определение микроэлементов в анализируемых объектах. К методам анализа, используемым в сельскохозяйственном анализе, предъявляются следующие требования:

- 1) высокая достоверность;
- 2) экспрессность;
- 3) возможность автоматизации и дистанционного наблюдения;
- 4) высокая чувствительность, необходимая для определения микроэлементов, загрязняющих веществ.

В сельскохозяйственном анализе используют различные методы, но наибольшее применение находят инструментальные методы, отвечающие вышеуказанным требованиям.

**Задачи анализа растений:**

- 1) оценка качества урожая различных сельскохозяйственных культур (содержание белков, сахара и другие показатели качества) и зависимости его от условий выращивания;
- 2) диагностика питания растений в процессе вегетации, установление размеров выноса элементов питания с урожаем; изучение использования растениями питательных веществ из удобрений;
- 3) определение загрязняющих веществ в зерне, корнеплодах и других видах сельскохозяйственной продукции.

Анализ почв необходим в целях:

1) установления обеспеченности почв питательными веществами (гумусом, азотом, калием, фосфатами, микроэлементами);

2) изучения требований почв к применению удобрений, проведению мелиоративных мероприятий; разработки системы применения удобрений в целях повышения урожаев и качества сельскохозяйственной продукции;

3) агроэкологического мониторинга процессов взаимодействия в системе почва — растения — удобрения — пестициды.

Применение удобрений — необходимое условие получения высоких урожаев, основной элемент интенсивных технологий возделывания культурных растений. При внесении удобрений необходимо точно знать качественный и количественный их состав, зависимость качества удобрений от условий накопления, хранения, использования (органические удобрения, сточные воды, местные минеральные удобрения). Задачи анализа удобрений: оценка их качества; определение действующего вещества в различных видах удобрений; соответствие стандартам; установление доступности питательных веществ удобрений для растений и изучение процессов превращения этих веществ в почве.

Для выявления зависимости урожая от дозы, способа внесения и форм удобрений необходим комплексный подход к агрохимическим исследованиям. Анализ почв, удобрений и растений должен проводиться одними и теми же методами. Для обработки полученных данных необходимо использовать математические методы в целях моделирования процессов поглощения питательных веществ растениями и оценки возможностей загрязнения почв и растений тяжелыми металлами, пестицидами и другими веществами.

Функция химика-аналитика — предоставить достаточно обоснованную информацию, имеющую необходимую статистическую значимость, чтобы о материалах и задачах могло быть принято осмысленное решение. Этот «аналитический подход» может быть определен следующими шагами:

- взаимодействовать с заказчиком, чтобы получить от него сведения о задаче и определить требуемое соотношение между точностью и срочностью ответа;
- правильно определить задачу;
- убедиться, что имеющиеся пробы представительны для решения этой задачи;
- разработать план анализа, предусматривающий оценку последовательности операций и выбор наилучших методов;
- выполнить работу с использованием накопленного опыта и хорошего знания химии;
- сообщить ответ (а не данные), включающий оценку воспроизводимости и надежности всех чисел, со всеми предостережениями или ограничениями при использовании этих данных;

- интерпретировать информацию и результаты в ясном, последовательном и осмысленном отчете, соответствующем решению поставленной задачи.

Самый ответственный этап работы химика-аналитика — интерпретация и представление результатов анализа.

## **22.2. Физико-химические методы анализа — главная инструментальная база контроля качества сельскохозяйственной продукции и мониторинга состояния агроэкологических систем**

Агроэкологический мониторинг — это система регулярных длительных наблюдений за состоянием почв сельскохозяйственного назначения, водоемов, культурных растений, содержанием в них основных и загрязняющих веществ, выявление и прогноз антропогенных изменений, источников загрязнения.

Для всех сред наибольшую опасность представляют следующие вещества:

- диоксид серы, поступающий в атмосферу, а с осадками в водоемы и почвы в виде сульфатов и серной кислоты;
- оксиды азота, поступающие в почвы и водоемы с осадками в виде нитратов, азотной кислоты;
- хлор- и фосфорорганические пестициды;
- нефтепродукты, медленно разлагающиеся в экосистеме;
- тяжелые металлы (Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Ni и др.), способные к миграции, к трансформации в высокотоксичные соединения и биологическому поглощению.

В агроэкологическом мониторинге особое значение имеет почвенный мониторинг, так как в почве загрязняющие вещества накапливаются, поступают затем в растения, а с сельскохозяйственной продукцией попадают в организм животных и человека.

В почвах пахотных угодий предусмотрено регулярное определение:

1) остатков пестицидов: ДДТ и его метаболитов ДДД, ДДЭ, гексахлорциклогексана (ГХЦГ), триазиновых гербицидов (симизина, атрозина, прометрина), гербицидов типа 2,4-Д и 2М-4Х, фосфорорганических соединений (карбофоса, фозалона, фосфамида, бутафоса, метафоса);

2) соединений тяжелых металлов (свинца, ртути, кадмия, цинка, меди, кобальта, никеля, хрома, марганца);

3) биохимических показателей (активности дегидрогеназы, уреазы, фосфатазы, интенсивности дыхания по  $\text{CO}_2$ );

4) показателей химического состояния почв (кислотности, содержания гумуса, фосфатов, сульфатов, аммонийного и нитратного азота).

Уровни содержания остатков пестицидов, тяжелых металлов и других загрязняющих веществ в анализируемых материалах оценивают путем сравнения полученных результатов анализа с величинами ПДК (предельно допустимой концентрации).



В табл. 22.1 указаны значения ПДК особо опасных загрязняющих веществ в воде и почве. Необходимо отметить, что значения ПДК не являются постоянными, они периодически пересматриваются органами санэпиднадзора.

Таблица 22.1

**Значения ПДК особо опасных загрязнителей воды и почвы**

Почва				Вода	
Вещество	мг/кг	Вещество	мг/кг	Вещество	мг/кг
ДДТ	1,0	Мышьяк	20,0	Бензол	0,5
ГХЦГ	1,0	Ртуть	2,1	Нитробензол	0,2
Полихлорпинен	0,5	Свинец	20,0	Нитрофенол	0,06
Полихлоркамфен	0,5	Кадмий	3,0	Вольфрам	0,1
Прометрин	0,5	Хром	100,0	Мышьяк	0,05
Севин	0,05	Никель	50,0	Ртуть	0,005
Хлорофос	0,5	Медь	50,0	Свинец	0,1
Карбофос	2,0	Цинк	50,0	Фтор	1,5
Хлорамин	0,005	Кобальт	50,0	Цианиды	0,1
Бензпирен	0,02	Сурьма	5,0	Этилмеркурхлорид	0,01
Метанол	1,5	Стронций	10,0	Бензин	0,1
Метафос	0,008	Молибден	5,0	Керосин	0,1

*Примечание:* для тяжелых металлов даны значения ПДК валового содержания их в почве.

Контроль за содержанием токсичных для человека химических веществ в воде, почве, растениях проводится, в основном, инструментальными методами анализа.

Химические методы анализа (гравиметрия, титриметрия) позволяют определить содержание только макрокомпонентов, так как предел обнаружения этих методов составляет  $10^5$ — $10^4$  нг (0,01—0,1 мг).

Потребности контроля окружающей среды заставляют аналитиков обнаруживать и определять содержание веществ во все более низких концентрациях и в более сложных матрицах. Именно такие задачи обычно возникают при анализе объектов окружающей среды. В связи с этим в агроэкологическом мониторинге преимущественно используют инструментальные методы анализа, позволяющие определить как макрокомпоненты, так и загрязняющие вещества.

На рис. 22.1 представлена сравнительная оценка возможностей химических и физико-химических методов анализа. Быстрое развитие современных методов анализа во второй половине XX в. позволило снизить пределы обнаружения в миллион раз.

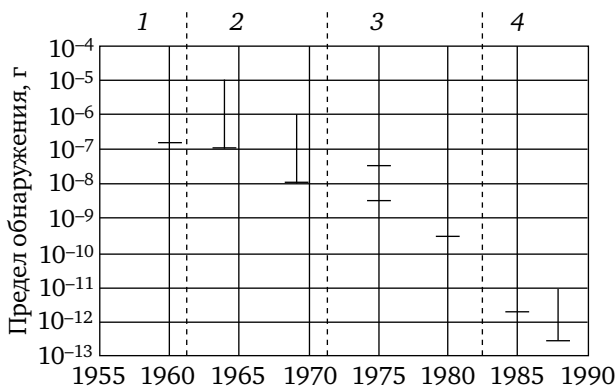


Рис. 22.1. Изменение пределов обнаружения методов анализа с 1955 по 1990 г:

- 1 — химические методы; 2 — атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с пламенной атомизацией; 3 — ААС с электротермической атомизацией; 4 — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Предельно допустимая концентрация ионов свинца в питьевой воде составляет 0,1 мг/л. Анализ представленных на рис. 22.1 данных показывает, что обнаружение загрязнения воды ионами свинца стало возможным с 1975 г., когда были разработаны такие методы анализа, как:

- атомно-абсорбционный спектральный (ААС) с электротермической атомизацией;
- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

## 22.3. Требования ГОСТ к методам анализа объектов окружающей среды

Общие требования к методам определения основных и загрязняющих компонентов в сельскохозяйственных объектах установлены государственным комитетом РФ по стандартам.

Построение и изложение метода определения должно включать:

- физико-химические свойства объекта;
- указание на помехи при определении;
- порядок приготовления применяемых реактивов, использование, сроки и условия хранения.

Метод определения должен отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать определение количества загрязняющего вещества на порядок ниже предельно допустимой концентрации (ПДК — утвержденный в законодательном порядке санитарно-гигиенический норматив);
- допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего арифметического повторных определений при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной

пробе с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  не должны превышать 20 %;

- обеспечивать селективность относительно определяемого компонента; при этом должно быть отмечено наличие или отсутствие мешающих сопутствующих веществ;
- использовать доступные реактивы с указанием их чистоты; приборы и аппаратуру, обеспечивающие требуемую воспроизводимость результатов анализа;
- если определению предшествует химическая реакция, то образующиеся продукты должны быть устойчивыми во времени, необходимым для определения (время должно быть указано в описании метода);
- в случае использования реактивов (или образования продуктов реакции), вредных и опасных для здоровья человека, должны быть указаны правила обращения с ними.

Методики измерения показателя загрязненности, предельно допустимое значение которого регламентировано стандартом, должны соответствовать требованиям ГОСТ. Для проведения химического анализа следует использовать средства измерений (приборы, аппаратура), прошедшие государственные испытания в соответствии с требованиями ГОСТ или аттестованные органами государственной метрологической службы.

Средства измерений подлежат обязательной ежегодной государственной поверке. Стандартные образцы веществ и материалов, применяемые для измерения показателей загрязненности контролируемой среды, должны соответствовать требованиям ГОСТ.

## **22.4. Перспективы развития физико-химических методов анализа**

Во второй половине XX в. благодаря стремительному развитию инструментальных аналитических методов появилась целая область, называемая «компьютерно-ориентированная аналитическая химия».

В жизнь вошли локальные компьютерные сети, соединяющие аналитические приборы; методы, использующие Фурье-преобразование спектроскопических данных; системы сравнительного поиска аналитических данных для идентификации неизвестных веществ. В то же время аналитическую химию следует по праву считать одним из «столпов», на которых держится вся информационная эра. Ведь прежде чем информацию собрать, сохранить, обработать и передать, ее необходимо получить. А именно получение новой, достоверной информации и является, по существу, целью химического анализа.

Для достижения этой цели необходимо точно сформулировать задачу, привлечь для ее решения, если это необходимо, множество методов (в том числе из смежных наук) и доказать, что полученные результаты правильны и воспроизводимы. Разработкой соответствующей методологии занимается аналитическая химия как наука. Приме-

нение химико-аналитической методологии в смежных областях (биотехнология, агрохимия, почвоведение, экология и т. п.), в сочетании с информационными технологиями открывает новые перспективы. Поэтому усилия необходимо сконцентрировать на том, что имеет важное значение. Даже если задачи изменятся, то общая методология решения аналитических задач останется неизменной.

Она по-прежнему будет включать:

- понимание химических основ;
- правильные пробоотбор и пробоподготовку;
- умение использовать методы разделения;
- обеспечение соответствующего уровня градуировки и выбора стандартов;
- умение выбрать наилучший метод или методы для конкретного этапа аналитических измерений.

Как сказал Филипп У. Уэст при вручении ему премии Фишера Американского химического общества в 1974 г., «аналитическая химия — это не спектрометры, полярографы, электронные микроскопы и прочее; это экспериментирование, наблюдения, установление фактов и логические заключения. Целью является ответ, а не метод. Задача и ее решение — это вершина: каждый химик-аналитик должен быть способен задачу решить».

## **Контрольные вопросы и задания**

1. Каковы задачи физико-химических методов анализа в агрохимии, почвоведении, агроэкологии?
2. Дайте определение понятия «агроэкологический мониторинг».
3. Какие вещества представляют наибольшую опасность для объектов окружающей среды?
4. Какие задачи возникают при анализе природных вод, почвы на содержание загрязняющих веществ?
5. Каковы требования к методам анализа объектов окружающей среды?
6. Используя данные табл. 22.1 и рис. 22.1, выберите методы анализа для определения в воде: а) мышьяка; б) ртути; в) фтора.

## Раздел II

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы спектрального анализа основаны на взаимодействии электромагнитных волн с веществом в различных областях спектра.

Спектральный анализ как аналитический метод сформировался после исследований немецких ученых, химика Р. Бунзена и физика Г. Кирхгофа, разработавших принципы метода (1859). Используя сконструированный ими спектроскоп, Р. Бунзен открыл два новых химических элемента: цезий (1860) и рубидий (1861). В 1868 г. во время солнечного затмения с помощью спектрального анализа на Солнце был обнаружен новый элемент — гелий (рис. 23.1). Так было положено начало новому направлению в аналитической химии — дистанционному анализу.

Спектральный анализ является важнейшим аналитическим методом при изучении природных и промышленных материалов. Основные его достоинства: быстрота выполнения, высокая чувствительность, небольшая погрешность определений; малое количество вещества, требуемое для анализа; возможность автоматизации процесса анализа.

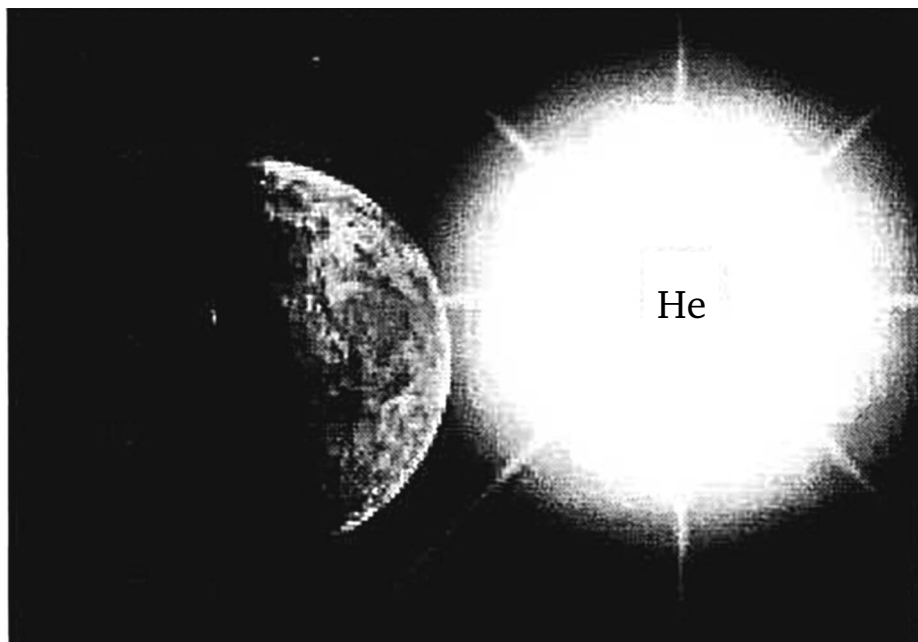


Рис. 23.1. Открытие гелия в солнечном спектре

## Глава 23

# АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 23.1. Происхождение атомных спектров

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет *частота сигнала* (интенсивное свойство), связанная с природой вещества, количественную — *интенсивность сигнала* (экстенсивное свойство), зависящая от количества вещества.

Совокупность всех частот (или длин волн) электромагнитного излучения называют *электромагнитным спектром*. По диапазонам длин волн различают следующие области спектра (табл. 23.1).

Таблица 23.1

Области электромагнитного спектра

Область спектра	Длина волны, $\lambda$
Гамма-излучение	$10^{-4}$ — $10^{-1}$ нм
Рентгеновское излучение	$10^{-1}$ —10 нм
Ультрафиолетовое (УФ) излучение	10—400 нм
Видимая область спектра:	
фиолетовый	400—450 нм
синий	450—480 нм
голубой	480—520 нм
зеленый	520—570 нм
желтый	570—600 нм
оранжевый	600—670 нм
красный	670—750 нм
Инфракрасное (ИК) излучение	$10^{-6}$ — $10^{-3}$ м
Микроволны	$10^{-3}$ — $10^{-1}$ м
Радиоволны	$10^{-1}$ —10 м

Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим, с разными частотами — полихроматическим. Обычно наблюдаемый поток излучения от раскаленных тел является полихроматическим.

**Происхождение атомных спектров.** Атомные спектры возникают при взаимодействии атома с электромагнитным полем, при непосредственном обмене энергией с другими атомами или молекулами, например при столкновениях или при химических реакциях. В отсутствии внешних воздействий атом находится в основном состоянии, т. е. обладает наименьшей энергией. При получении энергии извне скорость электронов увеличивается: атом возбуждается, электроны переходят с основной орбитали ( $E_0$ ) на орбиталь с большим запасом энергии ( $E_1, E_2, E_3, \dots$ ) (рис. 23.2).

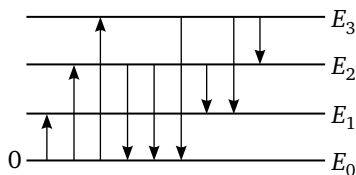
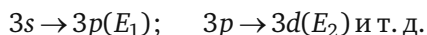


Рис. 23.2. Энергетические переходы атома:

↑ — возбуждение (энергия поглощается);  
↓ — энергия излучается

Например, электронная формула внешнего слоя атома натрия имеет вид:  ${}^{23}_{11}\text{Na} \dots 3s^1 3p 3d$  — это основное состояние атома ( $E_0$ ).

При возбуждении возможны переходы:



Следует отметить, что атом не может получить или отдать любое количество энергии; энергетический обмен осуществляется, в частности, квантами электромагнитного излучения (фотонами) —  $h\nu$ . На рис. 23.2 энергетические состояния изображены горизонтальными линиями, из которых нижняя отвечает основному состоянию —  $E_0$ , а остальные — возбужденным  $E_1, E_2, E_3$ . В возбужденном состоянии электрон пребывает лишь  $10^{-8}$  с и по истечении этого времени возвращается в менее возбужденное или основное состояние, при этом энергия излучается с определенной длиной волны  $\lambda$ .

Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет *спектральную линию*. Спектральную линию, возникающую при поглощении, называют *абсорбционной*, при испускании — *эмиссионной*. Совокупность всех абсорбционных или эмиссионных линий называется спектром вещества: *абсорбционным* (спектром поглощения) или *эмиссионным* (спектром испускания).



Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения, например, на пути светового потока. Для получения спектра испускания предварительно переводят атомы вещества в возбужденное состояние, что достигается воздействием тепловой, химической, электрической энергии, электромагнитного излучения.

Частота  $\nu$  испускаемого или поглощаемого излучения определяется разностью энергии между электронными орбиталями  $\Delta E$ :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad (23.1)$$

где  $h$  — постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с).

Так как абсолютная энергия квантовых состояний неизвестна, ее принято отсчитывать от энергии ионизации, соответствующей полному отрыву электрона от атома.

Энергия атомных орбиталей сильно различается. Например, для возбуждения электрона с ближайшей к ядру орбитали требуется энергия более  $6 \cdot 10^4$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ , а для внешних электронов достаточно 150—160 кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . С увеличением расстояния от ядра энергия возбуждения  $\Delta E$  и частота излучения  $\nu$  уменьшаются (рис. 23.3).

Наиболее вероятны переходы с первого возбужденного уровня на основной  $E_0$ ; соответствующие им спектральные линии называют *резонансными*. Электрон может перейти и в более высокое энергетическое состояние ( $E_2$ ,  $E_3$  и т. д.). Возвращение его на уровень  $E_0$  может проходить через ряд ступеней.

Внешние легко возбудимые электроны называют *оптическими*, их переходы дают оптический спектр. Энергия возбуждения внешних электронов разных элементов неодинакова. Например, для получения резонансной линии щелочных металлов (переход  $E_1 \rightarrow E_0$ ) требуется сравнительно невысокая энергия ( $\sim 150$  кДж, длины волн лежат в видимой области), для неметаллов эта энергия существенно больше ( $\sim 500$  кДж, длины волн лежат в УФ-области). Чем больше внешних электронов, тем больше возможностей имеет атом для энергетических переходов, поэтому спектры металлов типа железа состоят из тысяч линий, а спектры щелочных элементов бедны ими.

Не все оптические переходы равновероятны. Совпадение энергии перехода электрона и энергии поглощаемого фотона — основное, но не единственное условие изменения энергетического состояния атома. Переходы, вероятность которых велика, называют разрешенными, а вероятность которых мала — запрещенными. Запрещен переход более одного электрона, а также переход с изменением спина и побочного квантового числа более чем на единицу. Например, разрешены переходы с  $s$ - на  $p$ -орбиталь или с  $p$ - на  $d$ -орбиталь и т. п., но с  $s$ - на  $d$ - или с  $p$ - на  $f$ -орбиталь запрещены.

Линии в спектре обусловлены разными переходами множества одинаковых атомов. В единицу времени вещество поглощает или

испускает много фотонов с энергией разрешенных и мало с энергией запрещенных переходов. Поскольку интенсивность линии пропорциональна числу фотонов в секунду, то более частым переходам соответствует интенсивная линия, а редким — менее интенсивная. Наиболее интенсивны резонансные линии, так как вероятность перехода  $E_1 \rightarrow E_0$  велика.

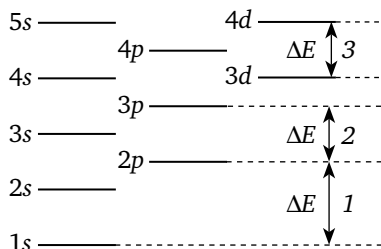


Рис. 23.3. Относительное расположение энергетических уровней и изменение энергии при электронных переходах.

Области спектра:

1 — рентгеновская; 2 — далекая УФ-область; 3 — видимая область

В зависимости от диапазона электромагнитного излучения атомов различают несколько методов спектрального анализа. В табл. 23.2 представлена классификация основных методов атомной спектроскопии, являющихся важнейшими физическими методами элементного анализа.

Таблица 23.2

Классификация и характеристика основных методов атомной спектроскопии

Метод	Процесс	Способ	
		возбуждения	атомизации
Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	Высокотемпературный
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	То же	Электромагнитное излучение	То же
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Абсорбция фотонов	Не требуется	То же
Рентгеноэмиссионный анализ (РЭА)	Эмиссия фотонов	Поток электронов	Не требуется
Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)	То же	Электромагнитное излучение (рентген)	То же
Рентгеноабсорбционный анализ (РАА)	Абсорбция фотонов	Не требуется	То же
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭ)	Эмиссия электронов	Электромагнитное излучение (рентген)	То же

Рентгенофлуоресцентный анализ обеспечивает определение содержания элементов от натрия до плутония.

Образцы не требуют специальной пробоподготовки. Широкое применение в анализе почв находят спектрометры серии «Спектроскан МАКС».

Рентгеновские методы основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов, они не требуют атомизации вещества и позволяют исследовать твердые пробы без предварительной подготовки. Разновидности рентгеновских методов — Оже-электронную спектроскопию (ОЭС), рентгеновский электронно-зондовый анализ — используют, в основном, для исследования строения веществ.

## 23.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС)

Атомы каждого элемента излучают спектральные линии, называемые аналитическими линиями. *Аналитические линии* — это резонансные линии излучения, возникающие при переходе электронов с ближайшего возбужденного уровня на основной.

Например, аналитические линии:

$$\text{калия } \lambda_1 = 766,5 \text{ нм}; \lambda_2 = 769,9 \text{ нм};$$

$$\text{натрия } \lambda_1 = 588,5 \text{ нм}; \lambda_2 = 589,8 \text{ нм}.$$

В оптических эмиссионных методах для получения спектра испускания необходим предварительный перевод атомов в возбужденное состояние. Для этой цели служат устройства, называемые *источниками возбуждения*.

Эмиссионные оптические методы, в которых возбуждение атомов происходит под действием высокой температуры, называют *методами атомно-эмиссионной спектроскопии* (АЭС). В этих методах атомизатор и источник возбуждения — одно и то же устройство, совмещающее обе функции.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. При этом интенсивность излучения  $I$  прямо пропорциональна числу возбужденных частиц. Поэтому теоретически между интенсивностью излучения  $I$  и концентрацией  $c$  определяемого элемента может существовать прямо пропорциональная зависимость:

$$I = \alpha \cdot c, \quad (23.2)$$

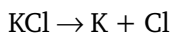
где  $\alpha$  — эмпирический коэффициент, зависящий от условий атомизации, возбуждения.

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента.

В реальных условиях атомно-эмиссионного анализа линейная зависимость между интенсивностью излучения  $I$  и концентрацией  $c$  часто нарушается из-за разнообразных побочных эффектов как оптической, так и физико-химической природы.

### 23.2.1. Атомизаторы

Первой стадией атомно-эмиссионного спектрального анализа является атомизация пробы — перевод определяемого вещества в атомарное состояние:



и одновременно с этим — переход атомов в возбужденное состояние.

Этот процесс происходит при нагревании пробы до высоких температур в специальных устройствах — атомизаторах.

Важнейшей характеристикой любого атомизатора является его температура. От температуры атомизации в решающей степени зависят физико-химическое состояние анализируемого вещества, величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики. Атомизаторы, используемые в АЭС, значительно различаются по создаваемой температуре и аналитическим возможностям (табл. 23.3).

Таблица 23.3

**Источники возбуждения и атомизации**

Тип источника	Температура $T$ , °C	Фазовое состояние пробы	Предел обнаружения $c_{\min}$ , мас. %	Воспроизводимость $s_r$
Пламя	1500—3000	Раствор	$10^{-7}$ — $10^{-2}$	0,01—0,05
Электрическая дуга	3000—7000	Твердая	$10^{-4}$ — $10^{-2}$	0,1—0,2
Электрическая искра	10 000—12 000	Твердая	$10^{-3}$ — $10^{-1}$	0,05—0,10
Индуктивно-связанная плазма (ИСП)	6000—10 000	Раствор	$10^{-8}$ — $10^{-2}$	0,01—0,05

**Пламя.** Вариант АЭС с атомизацией исследуемого вещества в пламени называют методом эмиссионной фотометрии пламени. Температура пламени зависит от состава горючего газа и окислителя (табл. 23.4).

Таблица 23.4

**Состав и температура пламени в АЭС**

Топливо	Окислитель	$T_{\max}$ , °C
$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	2670
$\text{H}_2$	Воздух	2045
Пропан	Воздух	1725
Пропан	$\text{O}_2$	2900

Топливо	Окислитель	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	Воздух	2300
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{O}_2$	3060
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	2950

Конструктивно пламенный атолизатор для АЭС представляет собой горелку. Анализируемую пробу в виде раствора подают в пламя, распыляя с помощью форсунки. Пламя состоит из двух основных зон (рис. 23.4): восстановительной (1) и окислительной (3). В восстановительной зоне протекают первичные реакции термической диссоциации и неполного сгорания компонентов горючей смеси. Эта зона и внутренний конус (2), отделяющий восстановительную зону от окислительной, содержат много возбужденных молекул и свободных радикалов, излучающих свет в УФ и видимом диапазоне.

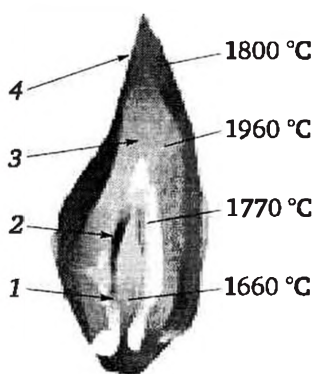


Рис. 23.4. Распределение температуры по зонам пламени:

1 — восстановительная зона; 2 — внутренний конус;  
3 — окислительная зона; 4 — внешний конус

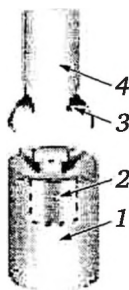
Это излучение накладывается на линии испускания возбужденных атомов, поэтому восстановительную зону пламени для аналитических целей не используют. В окислительной зоне пламени происходят реакции полного сгорания компонентов смеси с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Температуру, состав и окислительно-восстановительные свойства пламени можно в определенных пределах регулировать, варьируя соотношение горючего газа и окислителя в смеси. Этот прием часто используют для выбора оптимальных условий атомизации и устранения физико-химических помех, природа которых будет рассмотрена ниже.

Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения, используемый в АЭС. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может составлять от  $1500^\circ\text{C}$  (светильный газ — воздух) до  $3000^\circ\text{C}$  ( $\text{C}_2\text{H}_2$  —  $\text{N}_2\text{O}$ ). Такие температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов, в первую очередь щелочных и щелочноземельных металлов.

Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных (пределы обнаружения до  $10^{-7}$  мас. %). Для большинства других элементов пределы обнаружения на несколько порядков выше.

Важное достоинство пламени как источника атомизации — высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений ( $s_r \sim 0,01 \div 0,05$ ).

**Электрическая дуга.** В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Дуговой атомизатор представляет собой пару электродов (чаще всего угольных), между которыми пропускают электрический разряд. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. Дуговой разряд наиболее удобен для анализа твердых проб. Для анализа растворов пробу, как правило, предварительно выпаривают вместе с инертным порошкообразным материалом, а затем помещают в углубление электрода. Если анализируемой пробой является металлический сплав, то он непосредственно служит нижним электродом (рис. 23.5).



**Рис. 23.5. Схема дугового (искрового) атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:**

1 — нижний электрод; 2 — углубление для пробы;  
3 — зона электрического разряда; 4 — верхний электрод

Температура дугового разряда существенно выше, чем температура пламени ( $3000\text{—}7000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Таких температур вполне достаточно для эффективной атомизации и возбуждения большинства элементов, кроме наиболее трудно возбудимых неметаллов, например галогенов. Поэтому для большинства элементов пределы обнаружения в дуговом разряде на один-два порядка ниже, чем в пламени, и в среднем составляют  $10^{-4}\text{—}10^{-2}$  мас. %. Для дуги переменного тока температура несколько выше, чем для дуги постоянного тока.

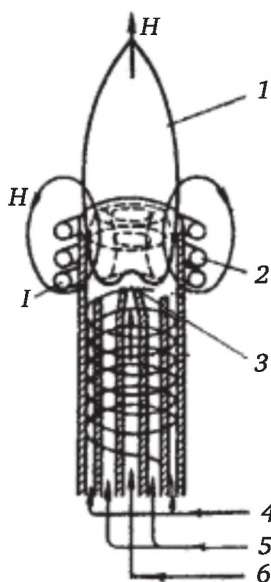
Недостаток дуговых атомизаторов (особенно постоянного тока) — низкая стабильность режима работы. Поэтому воспроизводимость результатов невелика ( $s_r \sim 0,1 \div 0,2$ ), но для полуколичественных определений такая воспроизводимость вполне достаточна. Одна из наиболее важных областей применения дуговых атомизаторов — это качественный анализ на основе обзорного спектра. Для этой цели дуговые атомизаторы обладают наилучшими характеристиками.

**Электрическая искра.** Искровой атомизатор устроен так же, как и дуговой. Как правило, в спектральных приборах для получения дуго-

вого и искрового разрядов используют одно и то же устройство, а выбор типа разряда осуществляется простым переключением электрической схемы. Как и дуговой, искровой атомизатор предназначен в первую очередь для анализа твердых образцов. Иногда вводят жидкие пробы в виде аэрозоля непосредственно в промежуток между электродами.

Эффективная температура при искровой атомизации достигает около 10 000 °С, что достаточно для возбуждения даже наиболее трудновозбудимых элементов, например галогенов. Искровой разряд существенно стабильнее дугового и обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов ( $s_r \sim 0,05+0,1$ ).

**Индуктивно-связанная плазма (ИСП).** Это самый современный источник атомизации, обладающий по целому ряду показателей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Атомизатор с ИСП представляет собой плазменную горелку особой конструкции (рис. 23.6), состоящей из трех concentрических кварцевых трубок. В них с большой скоростью подают потоки особо чистого аргона. Внутренний поток (6) служит для впрыскивания раствора пробы; средний (5) является плазмообразующим; внешний (4) служит для охлаждения плазмы. Расход аргона в таком потоке особенно велик (10—20 л/мин). Аргоновая плазма поджигается искровым разрядом, а затем стабилизируется с помощью высокочастотной индукционной катушки, окружающей верхнюю часть горелки. При этом возникает сильный кольцевой ток заряженных частиц, находящихся в плазме (ионов  $Ar^+$  и свободных электронов). Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000—10 000 °С.



**Рис. 23.6. Схема атомизатора с индуктивно-связанной плазмой (ИСП):**  
1 — зона наблюдения; 2 — индукционная катушка; 3 — кварцевая горелка; 4 — поток охлаждающего газа; 5 — промежуточный поток; 6 — внутренний поток (ввод пробы)



Метод ИСП-АЭС характеризуется универсальностью: при столь высоких температурах возбуждается большинство элементов; высокой чувствительностью ( $c_{\min} = 10^{-8} \div 10^{-2}$  мас. % для различных элементов); хорошей воспроизводимостью ( $s_r \sim 0,01 \div 0,05$ ) и широким диапазоном определяемых концентраций. Основным фактором, сдерживающим применение ИСП в аналитической практике, является высокая стоимость оборудования и расходуемых материалов, в том числе аргона высокой чистоты.

### 23.2.2. Факторы, влияющие на интенсивность излучения

Как отмечено ранее, линейная зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией часто нарушается вследствие разнообразных побочных эффектов. Одни из них обусловлены взаимодействием вещества с излучением (*спектральные помехи*), другие — с взаимодействием веществ между собой, низкой эффективностью распыления, неполнотой испарения пробы и другими физическими и химическими причинами (*физико-химические помехи*).

**Спектральные помехи.** К спектральным помехам относятся самопоглощение, фоновое излучение, наложение спектральных линий.

**Самопоглощение** — поглощение невозбужденными атомами исследуемого элемента части излучения возбужденных атомов того же элемента; это явление в той или иной мере наблюдается в любых эмиссионных методах анализа. В результате регистрируемая интенсивность уменьшается. Поскольку в периферийной части атомизатора температура обычно значительно ниже, чем в центральной, ширина атомной линии поглощения в этом случае меньше, чем ширина линии испускания, поэтому наиболее интенсивно будет поглощаться часть излучения вблизи максимума линии. Это может привести к самообращению линии испускания — ее кажущемуся расщеплению на две линии (рис. 23.7).

Степень самопоглощения, очевидно, возрастает с увеличением концентрации атомного пара. Это приводит к нарушению линейной зависимости интенсивности излучения  $I$  от концентрации  $c$  в области высоких концентраций (рис. 23.8, а). Для учета влияния самопоглощения предложено эмпирическое уравнение Ломакина — Шайбе:

$$I = a \cdot c^b, \quad (23.3)$$

где  $b$  — параметр, характеризующий степень самопоглощения.

Параметр  $b$  является функцией концентрации и при ее увеличении непрерывно изменяется от 1 (отсутствие самопоглощения) до 0.

Однако при работе в достаточно узком концентрационном диапазоне величину  $b$  можно считать практически постоянной. В этом случае целесообразно использовать зависимость интенсивности излучения от концентрации в билогарифмических координатах:

$$\lg I = \lg a + b \lg c. \quad (23.4)$$



Зависимость  $\lg I = b \lg c$  близка к прямолинейной даже в том случае, когда  $b < 1$  (рис. 23.8, б). Переход к билогарифмическим координатам позволяет использовать для аналитических целей и нелинейный участок зависимости  $I$  от  $c$ .

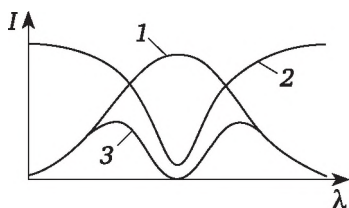


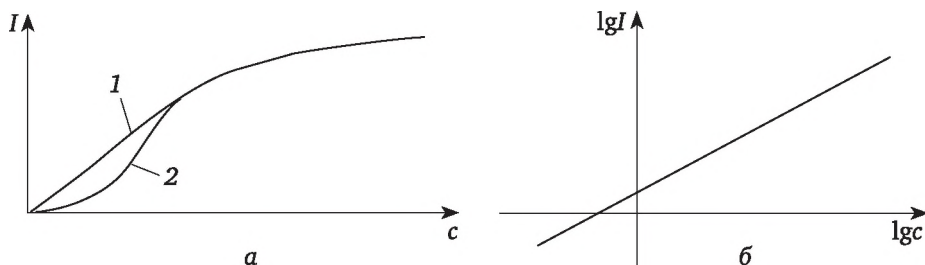
Рис. 23.7. **Схема самообращения спектральной линии:**  
1 — исходный профиль линии испускания; 2 — профиль линии поглощения; 3 — самообращенная линия

Степень поглощения во многом определяется геометрией атомизатора. Для источников ИСП самопоглощение значительно меньше, чем для любых других атомизаторов.

**Излучение и поглощение фона.** Наряду со свободными атомами в атомизаторе присутствуют и многоатомные частицы — молекулы и свободные радикалы. При высокой температуре они, как и атомы, могут возбуждаться и испускать излучение в оптическом диапазоне. Это излучение (а также излучение раскаленных макроскопических частиц, которые тоже могут присутствовать в атомизаторе) называется *фоновым*. При возникновении интенсивных фоновых помех использовать соответствующую область спектра в аналитических целях становится невозможно. Если же излучение фона не очень велико, его влияние можно скомпенсировать. Для этого измеряют величину интенсивности фонового излучения при длине волны в непосредственной близости от изучаемой спектральной линии и вычитают ее из значения интенсивности спектральной линии. Мешающее влияние оказывает и возможное поглощение фоном части излучения, испускаемого возбужденными атомами, аналогичное явлению самопоглощения.

**Наложение атомных спектральных линий.** Спектр испускания каждого элемента состоит из большого числа линий, отвечающих различным переходам из возбужденных состояний в состояния с меньшей энергией. Число таких линий может измеряться тысячами (например, для железа, урана). Поэтому в АЭС достаточно высока вероятность наложения спектральных линий различных элементов друг на друга. В этих случаях для анализа необходимо использовать линии спектра, свободные от наложений (приложение 1).

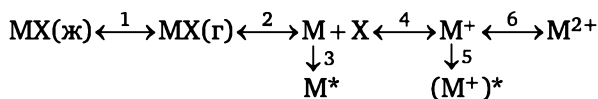
При повышении температуры атомные эмиссионные спектры усложняются, поскольку в них проявляются новые линии, связанные с переходами из более высоких возбужденных состояний, а также линии возбужденных ионов. Расшифровку спектров, полученных при высоких температурах (ИСП, искра), часто необходимо проводить компьютерными методами.



**Рис. 23.8. Зависимость интенсивности эмиссионной спектральной линии ( $I$ ) от концентрации определяемого элемента ( $c$ ):**  
 а — без учета ионизации (1); с учетом ионизации (2);  
 б — в билогарифмических координатах

С метрологической точки зрения многие типы спектральных помех (например, наложение спектральных линий) имеют аддитивный характер, т. е. суммируются в общий аналитический сигнал, образуемый определяемым и посторонним компонентами.

**Физико-химические помехи.** Общую схему процессов, происходящих с веществом ( $\text{MX}$ ) в атомизаторе при высокой температуре, можно представить следующим образом:



где  $\text{MX}$  — молекула исследуемого вещества;  $\text{M}$  — определяемый атом элемента;  $\text{M}^*$  — возбужденное состояние определяемого атома;  $\text{M}^+$  — ионное состояние определяемого атома после потери первого электрона;  $\text{M}^{2+}$  — ионное состояние определяемого атома после потери второго электрона;  $(\text{M}^+)^*$  — возбужденное состояние иона.

В атомизаторе проба, исходно находящаяся в твердом или жидком состоянии, испаряется (стадия 1); затем атомизируется (стадия 2); свободные атомы  $\text{M}$  участвуют далее в двух независимых параллельных процессах: возбуждении (стадия 3) и ионизации (стадия 4); образующиеся при этом ионы  $\text{M}^+$  также могут возбуждаться (стадия 5) или ионизироваться далее (стадия 6).

Таким образом, анализируемое вещество в атомизаторе находится в разных состояниях, из которых аналитический сигнал формируют лишь возбужденные одноатомные частицы. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению аналитического сигнала.

Температура непосредственно влияет на величину аналитического сигнала в АЭС, поскольку от температуры зависят доля возбужденных частиц (рис. 23.9), полнота атомизации пробы и степень ионизации определяемого элемента.

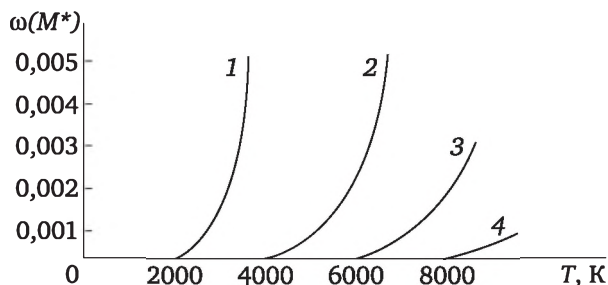


Рис. 23.9. Зависимость доли возбужденных атомов  $\omega(M^*)$  от температуры ( $T$ ):  
1 — Li; 2 — Cu; 3 — Fe; 4 — P

**Полнота испарения и атомизация пробы.** Как испарение (стадия 1), так и атомизация (стадия 2) являются эндотермическими процессами, поэтому их протеканию благоприятствует повышение температуры. Неполнота испарения и атомизации может серьезно повлиять на результаты анализа при использовании пламенных атомизаторов. Температура в них относительно невысока, а проба подается в виде раствора с большой скоростью и, следовательно, находится в атомизаторе незначительное время. Степень атомизации вещества в пламени зависит от конструкции атомизатора (в первую очередь — распыляющей форсунки) и режима его работы, но, как правило, никогда не превышает нескольких процентов от общего содержания определяемого компонента. Атомизацию можно увеличить введением в распыляемый раствор специальных добавок (например, поверхностно-активных веществ), уменьшающих вязкость и поверхностное натяжение раствора и тем самым способствующих его диспергированию. При использовании электроразрядных атомизаторов (дуга, искра), предназначенных для анализа твердых образцов, степень атомизации сильно зависит от физического состояния пробы. Например, при анализе образцов сплава и минерала с одинаковым содержанием меди в одинаковых условиях интенсивность линий испускания меди может быть различной. Неполнота испарения и атомизации представляет собой серьезную проблему, если определяемый элемент склонен к образованию труднолетучих или термически устойчивых соединений. В этих случаях степень атомизации и, следовательно, интенсивность излучения может сильно зависеть от валового состава пробы (*матричные эффекты*) как катионного, так и анионного (соответственно *катионный* и *анионный эффекты*). Например, при прочих равных условиях интенсивность линий испускания кальция для хлоридных растворов выше, чем для фосфатных, поскольку в последних кальций образует термически устойчивые фосфаты. Если в растворе, содержащем кальций, присутствует алюминий, интенсивность излучения атомов кальция также снижается ввиду образования смешанных оксидов кальция и алюминия.

**Ионизация.** Процесс ионизации (стадия 4) конкурирует с процессом возбуждения (стадия 3) и поэтому также снижает величину аналитического сигнала. Этот эффект выражен особенно сильно для легкоионизирующихся элементов (Na, K, Ca и др.). Ионизация — также эндотермический процесс, поэтому степень ионизации возрастает при увеличении температуры.

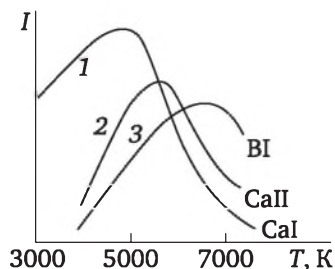
Физико-химические помехи в АЭС могут вызвать снижение чувствительности анализа и воспроизводимости результатов, а также нарушение линейности градуировочной зависимости. Действительно, равновесия атомизации  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M} + \text{X}$  и ионизации  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{e}^-$  представляют собой равновесия диссоциации — ассоциации, положение которых зависит от общей концентрации вещества. При увеличении концентрации возрастает доля недиссоциированных частиц, при уменьшении — доля ионов. Из-за высокой степени ионизации в области малых концентраций градуировочные графики в АЭС могут иметь S-образную форму (см. рис. 23.8, кривая 2).

Основными приемами подавления физико-химических помех служат изменение температуры атомизатора и использование спектроскопических буферов. При анализе твердых образцов с использованием электроразрядных атомизаторов применяют также специфические приемы предварительного удаления мешающих компонентов, называемые обжигом или обыскриванием.

**Температура атомизатора.** Увеличение температуры благоприятствует атомизации и возбуждению атомов, но в то же время увеличивает степень их ионизации, поэтому в АЭС для каждого элемента существует своя оптимальная температура атомизации (рис. 23.10).

Чем легче атомизируется, возбуждается и ионизируется определяемый элемент, тем ниже должна быть температура атомизатора. Так, для определения кальция оптимальная температура атомизации существенно ниже, чем для определения бора (см. рис. 23.10, кривые 1 и 3). При использовании линий испускания возбужденных ионов требуется значительно более высокая температура, чем в случае нейтральных атомов (см. рис. 23.10, кривые 1 и 2). В ряде случаев подобные температуры для атомизатора данного типа могут быть технически недостижимы, и определение элемента по линиям ионов становится невозможным. Например, пламенно-фотометрическое определение элемента возможно только с использованием линий нейтральных атомов.

**Спектроскопические буферы.** Вещества, специально добавляемые к пробе с целью смещения физико-химических равновесий в газовой фазе в нужном направлении и увеличения аналитического сигнала, называют спектроскопическими буферами. Например, для увеличения степени атомизации труднодиссоциирующих оксидов Si, Al, Ba, Ti и др. к пробе добавляют соединения лантана. Лантан образует в газовой фазе весьма прочные оксиды  $\text{MO} + \text{La} = \text{LaO} + \text{M}$ , что способствует атомизации элемента М. Для уменьшения степени ионизации легко ионизирующихся элементов добавляют ионизационный буфер — соединение элемента (например, калия), ионизирующегося легче, чем определяемый. За счет ионизации калия возрастает концентрация электронов в газовой фазе:  $\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}^-$  и ионизация определяемого элемента М подавляется:  $\text{M}^+ + \text{e}^- = \text{M}$ .



**Рис. 23.10. Зависимость интенсивности спектральных линий от температуры атомизатора:**

1 — Ca I; 2 — Ca II; 3 — Bi I (I — линии нейтральных атомов; II — линии однократно ионизированных атомов)

**Обжиг, обыскривание.** Это специальные приемы подавления матричных эффектов, широко применяемые при анализе твердых образцов с использованием электроразрядных атомизаторов. В случае дугового разряда этот прием называется обжигом, в случае искрового — обыскриванием.

Сущность обжига и обыскривания состоит в предварительном (до регистрации спектра) кратковременном пропускании соответствующего электрического разряда через анализируемый образец. При этом из пробы удаляются мешающие компоненты, более летучие, чем определяемый (например, углерод, фосфор, сера — при анализе сталей). В результате матричные эффекты существенно уменьшаются, и точность результатов повышается.

Таким образом, степень физико-химических помех в АЭС сильно зависит от способа и условий атомизации, а также физического состояния и химического состава исследуемой пробы. Источником атомизации, наиболее свободным от физико-химических помех, является ИСП, в которой проба изолирована от окружающей среды инертным газом — аргоном. Межэлементные влияния компонентов пробы в ИСП также малы ввиду высокой температуры, благоприятствующей распаду любых многоатомных частиц; мала и степень ионизации вследствие высокой концентрации свободных электронов в аргонной плазме.

С метрологической точки зрения физико-химические помехи не вносят собственного вклада в величину аналитического сигнала, однако чаще всего уменьшают ее, оказывая влияние на величину коэффициента чувствительности  $\alpha$ . Эффективным приемом подавления такого рода помех служит метод добавок.

### **23.2.3. Метрологические характеристики атомно-эмиссионного метода**

**Чувствительность.** Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации, природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах (см. табл. 23.2). Для легковозбудимых и легкоионизирующихся элементов (щелочные и большинство щелочноземельных металлов) наилучшим источником атомизации является пламя



( $c_{\min} \leq 10^{-7}$  мас. %). Для большинства других элементов наивысшая чувствительность (до  $10^{-8}$  мас. %) достигается при использовании ИСП. Традиционные источники атомизации — дуга и искра — наименее чувствительны.

**Диапазон определяемых концентраций элемента.** Верхние границы определяемых концентраций исследуемого элемента в АЭС лимитируются, главным образом, явлением самопоглощения и связанным с ним нарушением линейности градуировочной характеристики. В зависимости от содержания элемента для его определения можно использовать линии разной интенсивности. При наличии самопоглощения можно в достаточно узком интервале концентраций перейти к билогарифмическим координатам (см. рис. 23.8, б). Влияние помех самопоглощения можно снизить до минимума при использовании ИСП, обеспечивающего линейную зависимость  $I = f(c)$  в большом диапазоне концентраций (4—5 порядков).

**Воспроизводимость.** Для наиболее стабильных источников атомизации (пламя, ИСП) величины стандартного относительного отклонения  $s_r$  составляют 0,01—0,05, что является хорошей воспроизводимостью для инструментальных методов анализа. Однако для искрового и особенно дугового разрядов воспроизводимость существенно хуже ( $s_r$  составляет 0,05—0,1 и 0,1—0,2 соответственно).

Для улучшения воспроизводимости в АЭС широко применяют *метод внутреннего стандарта*. Внутренний стандарт в АЭС представляет собой компонент, содержание которого в образцах, применяемых для градуировки, а также в анализируемом образце, одинаково. Чаще всего это основной компонент; например, при анализе сталей внутренний стандарт — железо. При отсутствии подходящего компонента внутренний стандарт во все образцы вводят специально. Сущность метода внутреннего стандарта: используют отношение интенсивности линий определяемого элемента ( $I$ ) к интенсивности линий внутреннего стандарта ( $I_{ст}$ ). Такая пара линий называется *гомологической*. Если колебания температуры, а также других условий анализа влияют на величины  $I$  и  $I_{ст}$  в равной степени, то при вычислении отношения  $I/I_{ст}$  эти влияния взаимно компенсируются и воспроизводимость результатов значительно улучшается.

#### 23.2.4. Качественный и количественный эмиссионный спектральный анализ

**Качественный анализ.** Атомно-эмиссионный метод позволяет одновременно регистрировать множество линий испускания, поэтому АЭС является многоэлементным методом анализа. Это важнейшее достоинство метода позволяет успешно использовать его для качественного элементного анализа. По сравнению с другими аналитическими методами эмиссионный спектральный анализ является наиболее простым, быстрым и чувствительным. Из традиционных источников атомизации наиболее подходящим является дуговой разряд, так как его темпера-

тура ниже, чем искры и плазмы, и дает спектры существенно беднее линиями, что облегчает идентификацию. Низкая стабильность дугового разряда не играет существенной роли в качественном анализе, в котором для идентификации элементов используют положение линии в спектре, а не ее интенсивность. В качественном анализе для регистрации спектров используют фотографический способ (прибор — спектрограф) и фотоэлектрический (прибор — спектрометр).

В миллиграммовой навеске можно одновременно фотографическим способом идентифицировать сразу все элементы — с достаточно полной достоверностью установить наличие одной-двух аналитических линий в спектре (приложения 1, 2). Для обнаружения элементов пользуются так называемыми последними линиями, которые еще можно обнаружить в спектре исследуемой пробы при предельно малой концентрации элемента. Например, последней линией в спектре натрия является линия с длиной волны 589,0 нм. Она исчезает при концентрации натрия меньше  $10^{-5}$  %. Перечень линий элементов приводится в специальных атласах.

Дугу в сочетании с фотопластинкой применяют для качественного анализа в промышленности. Определенные приборы выпускают с фотоэлектрическими умножителями (ФЭУ), характеризующимися высокой чувствительностью и широким спектральным диапазоном.

**Количественный анализ.** При количественном АЭС анализе можно использовать все основные способы градуировки: внешних стандартов, внутреннего стандарта и метод добавок. Целесообразность применения каждого способа зависит не только от природы анализируемого объекта, но и от характера возможных помех. Так, метод добавок позволяет эффективно устранить погрешности, вызываемые физико-химическими помехами, однако против наложения спектральных линий он бессилен. Метод добавок легко реализуем технически только при анализе растворов (с возбуждением в пламени и ИСП). В любом случае при построении градуировочного графика следует использовать образцы, максимально близкие анализируемому как по валовому химическому составу, так и по физико-химическому состоянию.

**Способы монохроматизации и регистрации спектров.** Способы разложения излучения в спектр в АЭС тесно связаны со способами регистрации спектра.

Для разложения излучения пробы в спектр в АЭС используют *моно- и полихроматоры*. Как правило, атомно-эмиссионные спектры весьма богаты линиями, поэтому необходимо использовать моно- и полихроматоры достаточно высокого разрешения. При пламенной атомизации ввиду малого числа наблюдаемых в этих условиях эмиссионных линий можно использовать *монохроматоры низкого разрешения — светофильтры*.

Основные способы регистрации спектров в АЭС — *фотоэлектрический и фотохимический (фотографический)*. Для массовых полуколичественных анализов используют приборы с визуальной регистрацией

спектров (*стилоскопы*). Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлектрические преобразователи — устройства, преобразующие световой поток в электрический сигнал (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). При этом величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности светового потока, попадающего в детектор.

Наиболее распространенные фотохимические детекторы — *фотопластинки* или *фотопленки*. В этом случае интенсивность светового потока определяет величину почернения изображения спектральной линии на пластинке (пленке). Величину почернения измеряют фотометрическим методом.

В АЭС применяют одно- и многоканальные способы регистрации спектров.

Количественный эмиссионный анализ основан на зависимости, существующей между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией (см. уравнение (23.3)).

**Количественные определения** в АЭС проводят различными методами: сравнения, градуировочного графика, добавок.

**Метод сравнения.** Основан на отношении интенсивности линии определяемого элемента ( $I_A$ ) к интенсивности линии сравнения ( $I_{cp}$ ). В областях небольших концентраций определяемого элемента концентрацию элемента сравнения считают постоянной величиной при условиях:

- потенциалы возбуждения аналитической линии и линии сравнения равны или достаточно близки;
- потенциалы ионизации атомов элементов, входящих в пару, близки.

В этом случае отношение интенсивности определяемого элемента к интенсивности элемента сравнения выражается уравнением

$$\frac{I_A}{I_{cp}} = \frac{a \cdot c^b}{a \cdot c_{cp}^b} = \frac{a \cdot c^b}{I_{cp}} = a' \cdot c^b. \quad (23.6)$$

Логарифмируя это уравнение, получим выражение

$$\lg(I_A / I_{cp}) = b \cdot \lg c + \lg a'. \quad (23.7)$$

Уравнение (23.7) показывает, что между логарифмом относительной интенсивности и логарифмом концентрации определяемого элемента существует линейная зависимость.

**Метод градуировочного графика.** График строят в координатах: «сила тока  $I$ , мкА — концентрация  $c$ ». Иногда вместо силы тока по оси ординат откладывают условные единицы, определяемые калибровкой шкалы приборов. Для этого устанавливают стрелку гальванометра на нуль в отсутствие определяемого элемента в растворе и на 100 % при максимальной концентрации эталонного раствора.



Недостаток: градуировочный график может быть искажен при очень низких концентрациях (происходит ионизация атомов) и при высоких концентрациях (имеет место самопоглощение излучения невозбужденными атомами).

**Метод ограничивающих растворов.** Выбирают два стандартных раствора с различной концентрацией:  $c_1 < c_x$ ,  $c_2 > c_x$  ( $c_x$  — концентрация определяемого элемента в пробе).

Измеряют интенсивность излучения стандартов и пробы ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_x$ ). Содержание элемента в исследуемом растворе  $c_x$  находят по уравнению:

$$c_x = c_1 + \frac{(c_1 - c_2)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1}, \quad (23.8)$$

где  $c_x$  — концентрация исследуемого раствора;  $c_1$  — концентрация стандартного раствора № 1;  $c_2$  — концентрация стандартного раствора № 2;  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_x$  — интенсивность фототока соответствующих растворов.

Главное условие: линейная зависимость интенсивности излучения  $I$  от концентрации определяемого элемента.

**Метод добавок.** Готовят три раствора: первый исследуемый раствор с концентрацией  $c_x$ ; второй исследуемый раствор, к которому добавлено известное количество стандартного раствора определяемого элемента ( $c_x + c_1$ ); третий — исследуемый раствор с добавкой стандартного раствора, примерно в 2 раза большей, чем во втором ( $c_x + c_2$ ).

Измеряют интенсивность фототока растворов ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_x$ ) и строят график зависимости интенсивности  $I$  (с поправкой на фон) от концентрации  $c$ .

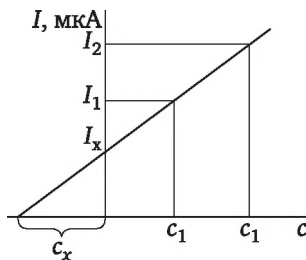


Рис. 23.11. Градуировочный график в методе добавок эмиссионной спектроскопии

Концентрацию определяемого элемента в исследуемом растворе находят по отрезку, отсекаемому на отрицательной шкале абсцисс (рис. 23.11).

### 23.2.5. Аппаратура и техника выполнения работ в атомно-эмиссионном спектральном анализе

Способы разложения излучения в спектр в АЭС тесно связаны со способами регистрации спектра. Для монохроматизации излучения пробы используют моно- и полихроматоры. Как правило, атомно-эмис-

сионные спектры весьма богаты линиями, поэтому требуются моно- и полихроматоры достаточно высокого разрешения. При *пламенной атомизации* ввиду малого числа наблюдаемых в этих условиях эмиссионных линий можно использовать *монохроматоры низкого разрешения* — *светофильтры*.

**Способы регистрации спектров в АЭС.** Основные способы — фотоэлектрический и фотографический. Для массовых полуколичественных анализов используют приборы с визуальной регистрацией спектров (стилоскопы). Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлектрические преобразователи — устройства, преобразующие световой поток в электрический сигнал (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). При этом величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности светового потока, попадающего в детектор.

Наиболее распространенные графические детекторы — фотопластинки или фотопленки. Интенсивность ( $I_0$ ,  $I$ ) измеряют фотометрическим методом.

*Фотографический способ регистрации:* на пластинке получается ряд линий, степень почернения которых пропорциональна интенсивности их излучения.

Количественно почернение фотопластинки принято измерять величиной плотности почернения ( $S$ ), которую вычисляют по уравнению

$$S = \lg(I_0 / I), \quad (23.9)$$

где  $I_0$  — интенсивность излучения, проходящего через незачерненную часть фотографической пластинки (так называемая вуаль);  $I$  — интенсивность излучения, прошедшего через зачерненную часть пластинки.

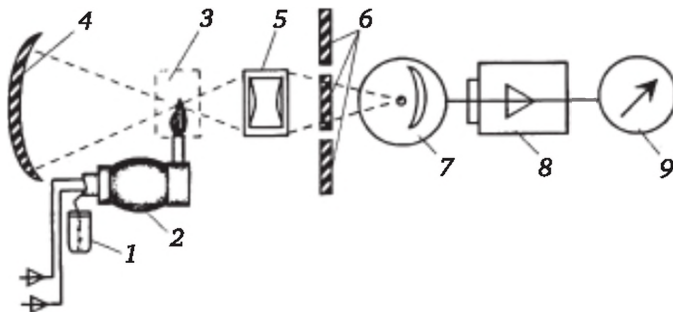
Спектрометр для атомной эмиссии — спектральный прибор, который пространственно диспергирует свет, испускаемый пробой, выделяет специфические спектральные полосы определяемого элемента и измеряет интенсивность линий. Основные блоки эмиссионного спектрометра: источник излучения; отделение для пробы; анализатор излучения; приемник излучения; система усиления электрического сигнала; регистратор сигнала.

Эмиссионный пламенный фотометр состоит из трех основных узлов: распылителя и горелки, светофильтра или монохроматора и измерительного устройства. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 23.12.

Анализируемый раствор (1) превращают в аэрозоль при помощи распылителя (2), работающего под действием сжатого воздуха, и вводят в пламя (3) смеси горючих газов: ацетилен, пропан, бутан с воздухом. Точность и чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависят от степени распыления раствора и работы горелки. Светофильтр (монохроматор) (6) выделяет из спектра определенную спектральную линию, используемую для измерения. Фотоэлемент (или фотоумножитель) (7) преобразует световой поток,

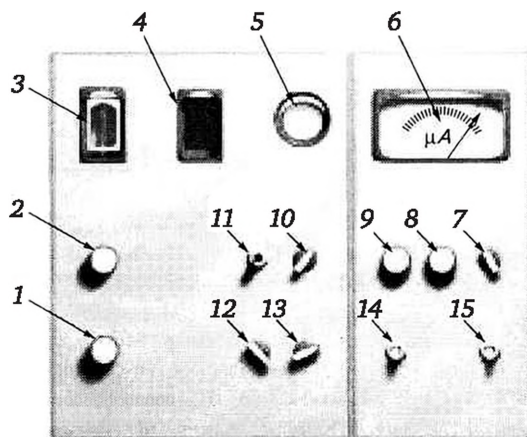
соответствующий выделяемой спектральной линии, в электрический сигнал, который измеряется гальванометром (9). Этот измерительный блок прибора выполняет конечную задачу определения интенсивности спектральной линии исследуемого элемента.

Все пламенно-фотометрические определения выполняются только под руководством преподавателя. Прежде чем приступить к определению, необходимо пройти инструктаж по технике безопасности работы на пламенном фотометре, иметь допуск к работе с газами и газовыми баллонами, четко представлять себе все этапы экспериментальной работы и строго соблюдать правила ее выполнения.



**Рис. 23.12. Принципиальная схема пламенного эмиссионного фотометра:**

- 1 — анализируемая проба; 2 — распылитель; 3 — горелка; 4 — отражатель;  
5 — конденсор; 6 — интерференционные светофильтры; 7 — фотоэлемент;  
8 — усилитель; 9 — регистратор



**Рис. 23.13. Передняя панель эмиссионного пламенного фотометра ПФМ:**

- 1 — регулятор давления воздуха; 2 — регулятор давления газа; 3 — водяной манометр для газа; 4 — смотровое окно горелки; 5 — манометр для воздуха;  
6 — микроамперметр; 7 — переключатель чувствительности микроамперметра;  
8 — ручка грубой установки на нуль; 9 — ручка точной установки на нуль;  
10 — ирисовая диафрагма; 11 — кнопка «поджиг»; 12 — постоянная диафрагма;  
13 — ручка переключения светофильтров; 14 — тумблер включения компрессора;  
15 — тумблер включения прибора

**Типы пламенных фотометров.** В лабораторной практике используют как пламенные фотометры со светофильтрами, так и спектрофотометры.

**Пламенные фотометры со светофильтрами** служат, в основном, для определения в растворах калия, натрия, кальция и иногда лития, т. е. для анализа растворов соединений щелочных металлов и кальция. Работают они обычно на низкотемпературном пламени смеси пропана с воздухом; распылители их снабжены специальными камерами для удержания крупных капелек аэрозоля, не испаряющихся в пламени. В России выпускаются пламенные фотометры следующих марок: ПФМ, ФПА-2, ФПФ-58 и др.

**Спектрофотометры** отличаются большей чувствительностью и обеспечивают высокую монохроматизацию излучения. Они снабжены специальными горелками для сжигания смесей горючих газов с кислородом, в которых газы смешиваются у выхода из сопла и анализируемый раствор впрыскивается непосредственно в пламя. Примером спектрофотометра может служить прибор ПАЗ-1, предназначенный для определения микроколичеств лития, натрия, калия в исследуемых растворах. Пламенный спектрофотометр ПАЗ-1 применяют на атомных и тепловых электростанциях при анализе вод и топлив. Он работает на горючих смесях пропан — бутан — воздух или природный газ — воздух.

**Фотометр пламенный автоматический ФПА-2** предназначен для измерения концентрации натрия, кальция, лития, калия, стронция, цезия, рубидия, бария, бора, хрома, марганца, магния. При этом содержание металлов в растворах определяют методом градуировочного графика.

В агрохимических лабораториях широко применяется *пламенный фотометр типа ПФМ* (рис. 23.13).

Основные узлы фотометра ПФМ: горелка с распылителем, оптическая система со светофильтрами, мультищелочной фотоэлемент, усилитель и микроамперметр. Область спектральной чувствительности фотоэлемента 360—850 нм.

Постоянная диафрагма 12 предназначена для изменения ширины пучка излучения, идущего из камеры атомизации. Постоянная диафрагма может перемещаться в положения: «1» — полностью открыта, «2» — частично открыта; «3» — закрыта, световой поток перекрыт. Она расположена перед светофильтрами.

Светофильтры выделяют из поступающего излучения аналитическую линию определяемого элемента. Прибор снабжен комплектом из четырех светофильтров. На оправе каждого светофильтра обозначен определяемый с его помощью химический элемент. Максимум светопропускания этих светофильтров (нм): для определения калия — 766, лития — 671, кальция — 620 и натрия — 589. Светофильтры перемещаются ручкой 13, на которой указаны их номера.

Ирисовая диафрагма 10 предназначена для плавного регулирования интенсивности монохроматического излучения, идущего после свето-

фильтра к фотоэлементу. Отверстие в ирисовой диафрагме может суживаться и расширяться (шкала делений от «0» до «100»), что позволяет использовать ее при настройке чувствительности микроамперметра.

В ходе работы сжатый воздух от компрессора поступает в регулятор давления 1 (см. рис. 23.13) и затем в распылитель горелки 2 (см. рис. 23.12). Вырываясь из камеры распыления в камеру смешения, воздух вызывает разрежение в капиллярной трубке, и раствор засасывается в нее из стаканчика, а при выходе из капилляра распыляется в аэрозоль. В камере смешения получившийся высокодисперсный аэрозоль перемешивается с горючим газом, необходимое давление которого поддерживается регулятором 2 с помощью водяного манометра 3. Проходя через отверстия в колпачке горелки, смесь аэрозоля с горючим газом поступает в пламя, где и сгорает. В пламени происходит термическое возбуждение атомов определяемого элемента, а затем при переходе их в нормальное состояние выделяется фотонная энергия в виде электромагнитного излучения определенной длины волны.

Одной из главных характеристик прибора, определяющей его возможности, является степень монохроматизации излучения, используемого при измерениях. Для этого предназначена оптическая система с фильтрами. Световой поток, пройдя оптическую систему, попадает на фотоэлемент (см. рис. 23.12).

Фототок, возникший в фотоэлементе, проходит ламповый усилитель и подается на стрелочный микроамперметр (марки М-24), снабженный переключателем чувствительности 7. Положения переключателя «1», «2», «3» и «4» обеспечивают повышение чувствительности прибора соответственно в 1 : 2 : 10 : 100 раз; переводя переключатель в положение «0», отключают микроамперметр.

Используя пропан или природный газ, вставляют в патрубок горелки колпачок с крупными отверстиями. Нажимая кнопку 11 «поджиг», поджигают газ в горелке.

Баллон с газом должен находиться в металлическом ящике вне аналитической лаборатории.

Установку пламенного фотометра в лаборатории и подключение к нему баллона с газом или редукторов должен выполнять только преподаватель!

**Подготовка пламенного фотометра ПФМ к работе.** При подготовке прибора к работе соблюдают определенную последовательность операций.

1. Прежде всего убеждаются в отсутствии повреждения шлангов для подачи газа и воздуха, особенно в местах соединения их со штуцерами.

2. В патрубок горелки вставляют колпачок, соответствующий используемому для работы газу.

3. Проверяют наличие жидкости в трубке (задняя панель), без нее возможен проскок пламени из горелки в распылитель.

4. Включают блок питания в сеть.



5. Включают фотометр — тумблер 15 — и дают ему прогреться 30 мин.

6. Рукояткой 12 ставят постоянную диафрагму в положение «3» (световой поток перекрыт).

7. Переключатель чувствительности микроамперметра 7 устанавливают в положение «1».

8. Стрелку микроамперметра устанавливают на «0» ручками 8 («грубо») и 9 («точно»).

9. Включают компрессор 14 и устанавливают давление воздуха 0,3—0,4 атм регулятором *J* по манометру 5.

10. В стакан с дистиллированной водой опускают капилляр для всасывания жидкости и проверяют работу распылителя.

11. Подают пропан и зажигают пламя (предварительно включают вытяжную систему). Для этого:

1) медленно открывают вентиль на редукторе баллона с газом (примерно 0,5 оборота), устанавливают давление 0,1 МПа, затем открывают кран для подачи газа в прибор (в лаборатории);

2) медленно открывая регулятор газа 2, устанавливают давление по водяному манометру 3 до 40—60 мм вод. ст.;

3) кнопкой 11 «Поджиг» зажигают пламя в горелке, плавно регулируя вентили «Газ» и «Воздух», добиваются спокойного голубого свечения (без мерцания), наблюдая пламя через смотровое окно (4); в контуре пламени должен просматриваться внутренний конус;

4) рукояткой 13 ставят в рабочее положение нужный светофильтр;

5) постоянную диафрагму 12 переводят в положение «1», а ирисовую диафрагму 10 — в положение «50—60» делений.

Фотометр готов к работе.

**Внимание!** Если произошла утечка газа или погасло пламя в приборе, немедленно перекрывают вентиль «Газ» (не перекрывая вентиль «Воздух»), продувают прибор воздухом и проветривают лабораторию.

**Построение градуировочного графика.** Готовят серию стандартных растворов с возрастающими, точно известными концентрациями определяемого элемента, включающими концентрацию его в анализируемых образцах. Состав стандартных растворов должен быть близок к составу анализируемых растворов. Так, если определяют содержание обменного калия после извлечения его из почвы 1 М раствором ацетата аммония, то стандартные растворы соли калия готовят на растворе ацетата аммония такой же концентрации, а не на воде.

**Измерение интенсивности излучения стандартных растворов** проводят в следующей последовательности.

1. В стаканчик переносят 20 мл раствора с максимальной концентрацией, погружают в стаканчик капилляр для всасывания. Переключатель диафрагмы 12 ставят в положение «1», ирисовую диафрагму 10 — в положение «20—30». Переключателем чувствительности 7 устанавливают стрелку микроамперметра на 80—90-м делении

шкалы. Если не удастся установить стрелку микроамперметра переключателями чувствительности, используют ирисовую диафрагму.

2. Переносят капилляр в стаканчик с дистиллированной водой и распыляют воду до тех пор, пока стрелка микроамперметра не установится на «0».

3. В стаканчик переносят 20 мл стандартного раствора № 1, опускают капилляр и примерно через 1—2 мин снимают показания микроамперметра. После этого распыляют дистиллированную воду до установки на «0» (см. п. 2).

4. Аналогично анализируют стандартные растворы всей серии. Затем проводят повторные измерения всей серии стандартных растворов, чтобы убедиться в воспроизводимости показаний прибора.

Стандартные растворы подают в распылитель пламенного фотометра в порядке возрастания концентрации определяемого элемента, а потом еще раз в обратном порядке. Записывают средние отсчеты для каждого стандартного раствора. Градуировочный график строят, откладывая на оси абсцисс концентрацию стандартных растворов определяемого элемента, а по оси ординат — средние значения показаний микроамперметра (мкА).

Условия измерения интенсивности излучения анализируемых растворов должны полностью совпадать с условиями измерения излучения стандартных растворов (давление воздуха в приборе, горючий газ и его давление, положение рукоятки чувствительности микроамперметра, степень раскрытия ирисовой диафрагмы и др.).

Показания пламенного фотометра проверяют по стандартным растворам перед анализом каждой серии проб. Дистиллированную воду и все реактивы проверяют на отсутствие определяемого элемента.

Надо иметь в виду, что определение по градуировочному графику — простой, но не единственный способ измерения концентрации определяемого элемента с помощью пламенного фотометра.

**Определение содержания элемента в анализируемом растворе.** Закончив измерение интенсивности излучения стандартных растворов, приступают к измерению интенсивности излучения анализируемых растворов при тех же условиях.

1. Распыляют дистиллированную воду до тех пор, пока стрелка микроамперметра не установится на «0».

2. В стаканчик переносят цилиндром 20 мл анализируемого раствора, опускают капилляр для всасывания раствора и через 1—2 мин снимают показания прибора (показания микроамперметра должны быть устойчивыми). Распыляют дистиллированную воду до установки микроамперметра на «0». Повторяют измерения.

Аналогично проводят измерения интенсивности излучения всей серии анализируемых растворов.

**Выключение прибора.** По окончании анализа прибор выключают в следующей последовательности.

1. Прекращают подачу горючего газа, перекрыв на приборе регулятор «Газ». Затем закрывают кран в лаборатории и клапан баллона с газом.

2. Распыляют дистиллированную воду в течение 2—3 мин для очистки системы, а затем 2 мин продувают только сжатым воздухом.

3. Прекращают подачу сжатого воздуха в прибор регулятором «Воздух» и выключают компрессор — тумблер 14.

4. Выключают прибор из сети — тумблер 15.

### **23.2.6. Лабораторные работы по эмиссионной пламенной фотометрии**

#### **Работа 23.2.6.1. Определение калия в почвенной вытяжке методом градуировочного графика**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности физико-химических процессов, формирующих аналитический сигнал в атомно-эмиссионном спектральном анализе, и принцип действия эмиссионного пламенного фотометра. Приобрести навыки работы на пламенном фотометре. Определить содержание калия в почвенной вытяжке методом эмиссионной пламенной фотометрии.

1.2. *Сущность метода.* Метод основан на извлечении подвижных форм калия из почвы 0,5 М раствором уксусной кислоты с последующим определением содержания калия в почвенной вытяжке на пламенном фотометре (аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм) по способу градуировочного графика.

1.3. *Лабораторное оборудование, посуда и реагенты.* Эмиссионный пламенный фотометр ПФМ; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 6 шт.; стаканчики для измерений, 2 шт.; колбы конические вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 4 шт.; воронки, 2 шт.; уксусная кислота, 0,5 М раствор; хлорид калия «х. ч.» (кр.); фильтры «белая лента».

**2. Подготовка к анализу.** 2.1. *Приготовление 0,5 М раствора уксусной кислоты.* Ледяную уксусную кислоту смешивают с дистиллированной водой из расчета 30 мл на 1 л раствора. Точную концентрацию приготовленного раствора можно установить путем титрования его стандартным раствором гидроксида натрия.

2.2. *Приготовление стандартного первичного раствора хлорида калия KCl.* 0,7920 г хлорида калия, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 0,5 М уксусной кислоте. Объем раствора доводят до 1 л в мерной колбе 0,5 М уксусной кислотой. Приготовленный раствор содержит 0,5 мг/см<sup>3</sup> K<sub>2</sub>O и является исходным для приготовления серии стандартных растворов.

2.3. *Приготовление серии стандартных растворов KCl.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят из бюретки стандартный первичный раствор хлорида калия: 1-я колба — 0,2 см<sup>3</sup>, 2-я — 0,5 см<sup>3</sup>, 3-я — 1,0 см<sup>3</sup>, 4-я — 2,0 см<sup>3</sup>, 5-я — 4,0 см<sup>3</sup>, 6-я — 6,0 см<sup>3</sup>. Растворы доводят до метки 0,5 М раствором уксусной кислоты.



2.4. Составление таблицы для записи данных. Для записи полученных данных составляют таблицы по приведенному образцу.

**Результаты фотометрических измерений**

Исследуемый раствор	Номер проб	$c(K_2O)$ , мг/100 см <sup>3</sup>	$I$ , мкА		
			1	2	ср.
Стандартные растворы KCl	1				
	2				
	...				
	6				
Почвенная вытяжка	1				
	2				

2.5. Подготовка прибора к работе (см. п. 23.2.5). Изучают устройство пламенного фотометра ПФМ и правила работы. **Настраивать прибор и зажигать газ следует только под руководством преподавателя!**

3. Проведение анализа. 3.1. Приготовление почвенной вытяжки. Пробу почвы массой 4 г переносят в коническую колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> 0,5 М уксусной кислоты. Затем встряхивают почву с раствором на ротаторе в течение 1 ч. Суспензии дают время отстояться и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем почвенной вытяжки доводят до метки 0,5 М раствором уксусной кислоты.

3.2. Настройка прибора. Настраивают прибор по 0,5 М раствору уксусной кислоты, используемому в качестве холостой пробы, и стандартному раствору KCl максимальной концентрации (см. п. 23.2.5, подготовка фотометра к работе).

3.3. Фотометрирование стандартных растворов (см. п. 23.2.5, построение градуировочного графика). По 25 см<sup>3</sup> каждого из приготовленных стандартных растворов KCl, начиная с первого, переносят в стаканчик для измерений и, распыляя, снимают показания измерительного прибора (микроамперметра) для всех шести растворов. Значения силы тока  $I$  (мкА) заносят в таблицу.

3.4. Фотометрирование фильтрата почвенной вытяжки. В измерительный стаканчик переносят 25 см<sup>3</sup> фильтрата почвенной вытяжки, опускают в него заборный капилляр и, распыляя фильтрат, снимают показания микроамперметра. Измерения повторяют 2—3 раза с каждой пробой.

3.5. Выключение прибора. Отключают прибор в строгой последовательности: закрывают газ, 3 мин распыляют воду, 2 мин пропускают только воздух, прекращают подачу воздуха с помощью регулятора на передней панели, отключают компрессор и выключают прибор из сети.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации стандартных растворов  $c_{ст}$  ( $K_2O$ , мг/100 см<sup>3</sup>):*

$$c_{ст} = V_{исх} \cdot c_{исх},$$

где  $c_{исх}$  — концентрация первичного стандартного раствора хлорида калия (0,5 мг/см<sup>3</sup>  $K_2O$ );  $V_{исх}$  — объем первичного раствора, взятого для приготовления стандартного раствора, см<sup>3</sup> (см. п. 2.3).

4.2. *Построение градуировочного графика  $I = f(c)$ .* По результатам измерений интенсивности тока  $I$  стандартных растворов и их концентраций строят градуировочный график.

4.3. *Расчет содержания калия в почве ( $K_2O$ , мг/кг).* Определяют содержание калия в почвенной вытяжке  $c(K_2O)$  по градуировочному графику, используя значение силы тока  $I$  для почвенной вытяжки (см. параграф 3.4).

Содержание калия ( $K_2O$ , мг/кг) в почве рассчитывают по формуле

$$m(K_2O) = \frac{c(K_2O) \cdot 10^3}{m(\text{почвы})},$$

где  $m(K_2O)$  — содержание  $K_2O$  в мг на 1 кг почвы;  $c(K_2O)$  — содержание калия (по  $K_2O$ ) в почвенной вытяжке, мг/100 см<sup>3</sup>;  $m(\text{почвы})$  — навеска почвы, взятая для анализа, г.

**5. Выводы.** Делают вывод о выполнении поставленных задач. Рассматривают преимущества и недостатки используемого метода пламенной фотометрии. Отмечают факторы, влияющие на точность пламенно-фотометрических измерений.

#### **Работа 23.2.6.2. Определение калия и натрия в пробах водопроводной воды методом добавок**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить основные положения эмиссионного спектрального анализа и метод определения концентрации элементов в растворах по способу добавок. Понять принцип действия пламенного фотометра и приобрести навыки работы на нем. Освоить методику определения содержания калия и натрия в исследуемых растворах способом добавок и определить содержание калия и натрия в водопроводной воде.

1.2. *Сущность метода.* Пламенно-фотометрическое определение содержания калия и натрия в воде способом добавок основано на измерении интенсивности излучения исследуемого вещества с добавкой его и без нее. Аналитические линии ( $\lambda$ ): натрия — 589,0 нм, калия — 766,5 нм.

1.3. *Лабораторное оборудование, посуда и реагенты:* эмиссионный пламенный фотометр; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 12 шт.; стаканчики для измерений, 2 шт.; пипетка градуированная вместимостью 5 см<sup>3</sup>; хлорид калия, «х. ч.» (кр.); хлорид натрия, «х. ч.» (кр.).

**2. Подготовка к анализу.** 2.1. *Приготовление стандартного первичного раствора хлорида натрия ( $T_{исх}(Na^+) = 2,5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>).* Рассчитывают навеску хлорида натрия для приготовления 1 л стандартного первичного раствора с титром по натрию  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Взвесив

на аналитических весах рассчитанное количество NaCl, переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 100 мл водопроводной воды, растворяют и доводят водопроводной водой объем раствора до метки.

2.2. *Приготовление стандартного первичного раствора хлорида калия* ( $T_{исх}(K^+) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ). Рассчитывают навеску хлорида калия для приготовления 1 л стандартного первичного раствора с титром по калию  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$  и готовят раствор аналогично вышеописанному (п. 2.1).

2.3. *Приготовление серии стандартных растворов хлорида натрия и хлорида калия.* Для приготовления серии стандартных растворов хлорида натрия необходимо иметь шесть мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В первую колбу наливают до метки водопроводную воду ( $c_x$ ). В остальные колбы переносят стандартный первичный раствор NaCl: во 2-ю — 1 см<sup>3</sup>, в 3-ю — 2 см<sup>3</sup>, в 4-ю — 3 см<sup>3</sup>, в 5-ю — 4 см<sup>3</sup>, в 6-ю — 5 см<sup>3</sup>, затем растворы во всех колбах доводят до метки водопроводной водой.

Аналогично готовят серию стандартных растворов хлорида калия.

2.4. *Составление таблиц для записи данных.*

Таблица 1

**Экспериментальные данные определения натрия в воде**

Номер колб	Исследуемые растворы	$T(Na^+)$ , г/см <sup>3</sup>	Интенсивность излучения $I$ , мкА		
			1	2	ср.
1	Водопроводная вода	$x$			
2	Стандартный раствор № 1	$5 \cdot 10^{-6}$			
3	Стандартный раствор № 2	$10 \cdot 10^{-6}$			
4	Стандартный раствор № 3	$15 \cdot 10^{-6}$			
5	Стандартный раствор № 4	$20 \cdot 10^{-6}$			
6	Стандартный раствор № 5	$25 \cdot 10^{-6}$			

Таблица 2

**Экспериментальные данные определения калия в воде**

Номер колб	Исследуемые растворы	$T'(K^+)$ , г/см <sup>3</sup>	Интенсивность излучения $J$ , мкА		
			1	2	ср.
1	Водопроводная вода	$x$			
2	Стандартный раствор № 1	$2,5 \cdot 10^{-6}$			
3	Стандартный раствор № 2	$5 \cdot 10^{-6}$			
4	Стандартный раствор № 3	$7,5 \cdot 10^{-6}$			
5	Стандартный раствор № 4	$10 \cdot 10^{-6}$			
6	Стандартный раствор № 5	$12,5 \cdot 10^{-6}$			

2.5. *Подготовка прибора к работе* (см. п. 23.2.5). Изучают устройство пламенного фотометра ПФМ и правила работы на нем. **Настраивать прибор и зажигать газ следует только в присутствии преподавателя!**

3. **Проведение анализа.** 3.1. *Измерение интенсивности излучения растворов для определения натрия.* Ручкой переключения светофильтров устанавливают светофильтр с максимумом пропускания  $588 + 3$  нм (NaCl). По дистиллированной воде ручками установки «ноль» настраивают стрелку микроамперметра на «0». Затем капилляр переносят в стаканчик со стандартным раствором максимальной концентрации (№ 5, колба № 6) и, переключая ручку чувствительности микроамперметра, устанавливают отсчет «100» по шкале. После этого фотометрируют растворы NaCl, начиная с 1-го (водопроводная вода) по 6-ой:  $25\text{ см}^3$  раствора переносят в измерительный стаканчик и, распыляя в атомизаторе, снимают показания микроамперметра. Измерения повторяют 2—3 раза с каждым раствором. Значения силы тока  $I$  заносят в табл. 1.

3.2. *Измерение интенсивности излучения растворов для определения калия.* Устанавливают светофильтр с максимумом пропускания  $763 + 4$  нм. Настраивают прибор на «0» по дистиллированной воде, а отсчет «100» — по стандартному раствору с максимальной добавкой хлорида калия. Далее фотометрируют растворы KCl, начиная с 1-го (водопроводная вода) и следующие с добавками хлорида калия. Измерения с каждым раствором проводят 2—3 раза. Результаты измерений заносят в табл. 2.

3.3. *Выключение прибора, уборка рабочего места.* Отключают прибор в строгой последовательности: закрывают газ, 3 мин распыляют воду, 2 мин пропускают только воздух, перекрывают подачу воздуха, отключают компрессор, выключают прибор из сети. Тщательно моют посуду и сдают ее лаборанту.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика  $I = f(c_{\text{Na}^+})$  для определения содержания натрия.* График для определения концентрации вещества по способу добавок строится в координатах  $I = f(c)$  (см. рис. 23.11).

По оси абсцисс откладывают значения концентраций стандартных растворов № 1, 2, 3, 4, 5, при этом концентрация водопроводной воды (исследуемого раствора) принимается условно за «0» ( $c_0$ ).

По оси ординат — показания микроамперметра  $I$ :

$I_x$  — значение тока в исследуемом растворе (водопроводная вода без добавок);  $I_{1, \dots, n}$  — значения тока в воде с первой добавкой хлорида натрия, второй и т. д.

Величина отрезка, расположенного влево от условного нуля координат в выбранном масштабе и единицах измерения, соответствует искомому содержанию ( $c_x$ )  $\text{Na}^+$  в водопроводной воде.

Для определения концентрации натрия в исследуемой воде экстраполируют (продлевают) градуировочную прямую до пересечения с осью

абсцисс ( $c_x$ ). Определив по графику концентрацию натрия в водопроводной воде ( $\text{г/см}^3$ ), можно рассчитать содержание натрия в 1 л воды:

$$m = c_x(\text{Na}^+) \cdot 1000.$$

4.2. *Построение градуировочного графика для определения содержания калия в воде.* Градуировочный график для определения содержания калия в воде строят по данным табл. 2 аналогично описанному (см. п. 4.1), определяют титр калия в анализируемой воде по графику и рассчитывают его содержание в 1 л воды.

5. **Выводы.** Делают вывод о выполнении поставленных задач, указав преимущества способа добавок в сравнении с методом градуировочного графика.

## 23.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)

### 23.3.1. Теоретические основы ААС

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на поглощении резонансного излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами. Интенсивность поглощения подчиняется основному закону светопоглощения — закону Бугера — Ламберта — Бера. Оптическая плотность атомного пара ( $A$ ) в соответствии с указанным законом прямо пропорциональна концентрации поглощающих атомов ( $c_{\text{ат}}$ ):

$$A = k_{\text{ат}} \cdot l \cdot c_{\text{ат}}, \quad (23.10)$$

где  $k_{\text{ат}}$  — коэффициент поглощения света свободными атомами;  $l$  — длина оптического пути (толщина слоя атомного пара).

Количественная связь между коэффициентом поглощения  $k_{\text{ат}}$ , концентрацией атомов в поглощающем слое  $c_{\text{ат}}$ , длиной волны поглощаемого света  $\lambda$  и оптической плотностью исследуемого вещества  $A$  зависит от условий, сформулированных Уолшем.

1. Длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров  $\lambda_A$ , должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника ( $\lambda_E$ ):

$$\lambda_{A(\text{max})} = \lambda_{E(\text{max})}. \quad (23.11)$$

2. Полуширина линии спектра поглощения атомных паров  $\Delta\lambda_A$  должна быть как минимум в 2 раза больше полуширины линии спектра испускания источника ( $\Delta\lambda_E$ ):

$$\Delta\lambda_A \geq 2\Delta\lambda_E. \quad (23.12)$$

Графическое выражение условий Уолша приведено на рис. 23.14.

Из правил Уолша следует, что если не выполняется первое условие, атомная абсорбция вообще не происходит, а если не выполняется вто-

рое условие, то поглощается лишь малая часть излучения, что резко ухудшает чувствительность определения.

Полуширина атомной линии спектра поглощения составляет всего  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  нм. Следовательно, полуширина полосы спектра испускания должна быть меньше 0,005 нм. Эти условия могут быть выполнены при использовании специальных линейчатых источников излучения.

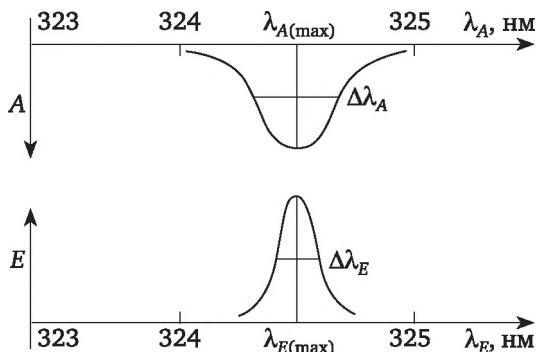


Рис. 23.14. Графическое выражение условий Уолша:

$\lambda_{A(\max)}$  — максимум поглощения излучения атомными парами;  $\lambda_{E(\max)}$  — максимум интенсивности излучения источника;  $\Delta\lambda_A$  — полуширина линии поглощения атомных паров;  $\Delta\lambda_E$  — полуширина линии спектра испускания

При абсолютном выполнении условий Уолша наблюдается прямая пропорциональная зависимость оптической плотности поглощения от концентрации атомов в поглощающем слое.

При постоянных условиях атомизации и заданном режиме работы прибора концентрация атомов в атомизаторе  $c_{ат}$  прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе ( $c$ ). В этом случае уравнение (23.10) принимает вид

$$A = k \cdot l \cdot c, \quad (23.13)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности или атомный коэффициент поглощения.

Коэффициент пропорциональности  $k$  является эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем.

Оптическая плотность  $A$  связана со степенью пропускания света  $T$  соотношением:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (23.14)$$

Значения оптической плотности 0,301; 1; 2 соответствуют степени светопропускания 0,5 (50 %); 0,1 (10 %); 0,01 (1 %).

В ААС, в отличие от АЭС, роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, но не в возбуждении атомов.

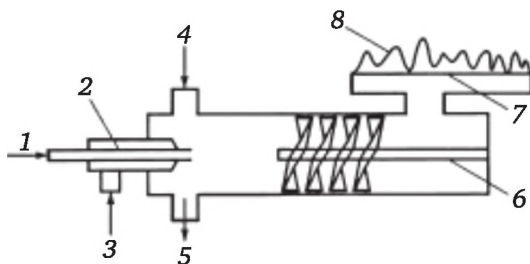


В атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) одной из основных стадий является атомизация пробы, т. е. превращение анализируемого вещества в атомный пар, что возможно при температурах 800—3000 °С (1100—3300 К). Основными источниками атомизации являются пламенные и электротермические (непламенные) атомизаторы.

**Пламенная атомизация.** Для атомизации используют различные виды пламени. Для получения пламени используют комбинации горючих газов с окислителями, например: пропан — воздух ~1900 °С (2200 К); ацетилен — воздух ~2150 °С (2450 К); ацетилен —  $N_2O$  ~2900 °С (3200 К); водород — воздух ~2000 °С (2300 К); пропан —  $N_2O$  ~2600 °С (2900 К).

Кислород в чистом виде почти не применяют как окислитель, так как смеси горючих газов с ним обладают очень высокой скоростью горения, с трудом поддающейся контролю.

Особенности ламинарного пламени рассматривались при описании АЭС (см. п. 23.2.1). Первичная реакционная зона имеет ширину не более 1 мм и температуру около 1000 °С (см. рис. 23.4). Для анализа эту зону не используют.



**Рис. 23.15. Схема пламенного атомизатора:**

- 1 — ввод пробы; 2 — распылитель; 3 — газ-окислитель; 4 — горючий газ;  
5 — слив; 6 — крыльчатка для перемешивания компонентов;  
7 — щель горелки; 8 — пламя

В зоне внутреннего конуса присутствует избыток горючего, температура близка к максимальной для данной газовой смеси. В ней преобладают отрицательно заряженные радикалы и молекулы, обладающие восстановительными свойствами. В этой зоне наблюдают атомную абсорбцию элементов, образующих термостойкие оксиды и гидроксиды (Al, Mo и т. п.). В верхней части внутреннего конуса наблюдают атомную абсорбцию элементов, образующих карбиды (Si, W, V). Для анализа эту зону не используют.

Во вторичной реакционной зоне окисление горючих газов идет до конца. В этой зоне преобладают радикалы с окислительным действием, и она предпочтительна для наблюдения атомной абсорбции элементов, не образующих термостойких оксидов (Cu, Ag, Au, Zn, Mn, Fe, Co и др.). Измерения в этой зоне характеризуются наибольшей стабильностью и наименьшими шумами.

Принципиальная схема пламенного атомизатора в атомно-абсорбционном спектрометре приведена на рис. 23.15.

Образование свободных атомов в пламени включает следующие этапы:

- 1) получение аэрозоля из раствора анализируемой пробы;
- 2) испарение растворителя из капелек аэрозоля (десольватация);
- 3) испарение твердых частичек аэрозоля и распад молекул на атомы;
- 4) возбуждение и ионизация атомов, а также образование новых соединений в результате реакций с радикалами, анионами, атомами кислорода и углерода, находящимися в пламени.

**Основные особенности протекания процессов в пламени.** Для получения из анализируемого раствора аэрозоля используют, как правило, пневматические распылители. При этом различают: 1) системы с полным потреблением анализируемого раствора; 2) системы предварительного смешения аэрозоля с горючим газом и окислителем. В системе первого типа поток газа и окислителя выходит из горелки через концентрическое отверстие, окружающее капилляр. Этот поток создает вакуум над торцом капилляра. В результате раствор пробы засасывается капилляром из стакана и разбивается потоком газа на мелкие капельки. Горючий газ выходит через наружное концентрическое отверстие и смешивается с окислителем. Определяющее значение для скорости засасывания имеют размеры капилляра.

При описанной системе распыления не достигается достаточная степень дисперсности частиц аэрозоля. Для эффективной атомизации элементов в пламени необходимо, чтобы размер частиц был меньше 10 мкм ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  м). Такая дисперсность достигается в системах второго типа (предварительное смешение аэрозоля с горючим газом и окислителем).

Существуют конструкции камер для распыления с подогревом, ультразвуковые распылители, однако в последнем случае требуются ультразвуковые генераторы. Распылитель и камеру изготавливают из коррозионностойких материалов (платино-иридиевые капилляры, а остальные детали — из тантала). Применяют также тефлоновое покрытие внутренних стенок распылительной камеры.

Для различных горючих газовых смесей должны использоваться специально сконструированные горелки. Наиболее распространены щелевые горелки, в частности трехщелевые.

В практике атомно-абсорбционного анализа наибольшее применение находят два вида пламени: воздушно-ацетиленовое и пламя оксида азота(I) с ацетиленом. Первую газовую смесь применяют для определения щелочных, щелочноземельных металлов, а также Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr и др.

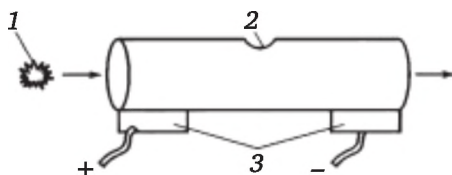
Пламя ацетилена с оксидом азота(I) имеет более высокую температуру. Создаются условия для атомизации более широкого круга элементов, но в нем увеличиваются степень ионизации ряда элементов и сильное собственное свечение.



Воздушно-пропановое пламя пригодно для определения щелочных металлов, а также Co, Cu, Pb, Ag и Zn.

Важнейшее достоинство пламенных атомизаторов — высокая стабильность режима их работы. Недостаток — низкая эффективность атомизации, связанная с тем, что проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью и, таким образом, очень недолго находится в условиях высокой температуры. Кроме того, применение газов связано с повышенной взрывоопасностью.

**Электротермическая атомизация.** При электротермической атомизации жидкие или твердые пробы вводят микрошприцем в графитовую трубку или печь, нагреваемую электрическим током большой силы.



**Рис. 23.16. Графитовая кювета:**

1 — источник излучения; 2 — отверстие для ввода пробы;  
3 — электрические контакты

Электротермическая атомизация имеет ряд преимуществ перед пламенной: 1) значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации; 2) возможность непрерывно менять температуру атомизатора, меняя силу тока нагрева; 3) сокращение объема пробы (для пламенной атомизации — несколько кубических сантиметров, а для электротермической — одна капля раствора).

Недостатки: взаимное мешающее влияние элементов; неселективное поглощение.

Существует несколько типов электротермических атомизаторов.

**Графитовая кювета.** Схема ее показана на рис. 23.16.

Анализируемую пробу в виде раствора наносят на торец угольного электрода и после высушивания капельки электрод вводят в разогретую до 2000 °С (2300 К) графитовую кювету (трубка длиной 50 мм с внутренним диаметром 4—5 мм). Проба в течение нескольких долей секунды испаряется внутрь кюветы, через которую проходит световой пучок.

**Тонкостенная графитовая печь.** Анализируемую пробу в виде раствора дозируют микропипеткой на стенку холодной печи, концы которой закреплены внутри массивных графитовых контактов. После высушивания пробы печь разогревается до температуры 2700 °С (3000 К). Температура регулируется специальным электронным устройством. В печи протекают процессы: высушивание пробы, озоление и атомизация. Каждый этап проходит при определенной температуре.

Метод атомной абсорбции с применением электротермического атомизатора обеспечивает чувствительность  $10^{-14}$ — $10^{-12}$  г/мл.

### 23.3.2. Источники излучения в ААС и метрологические характеристики метода

Важнейшим фактором, влияющим на точность результатов анализа в ААС, является высокая степень монохроматичности излучения. В качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы, в том числе лампы с полым катодом и безэлектродные лампы.

Лампа с полым катодом (рис. 23.17) представляет собой герметичный стеклянный баллон с впаянными в него катодом и анодом и окном для выхода излучения.

Баллон заполнен инертным газом под низким давлением. Полый катод выполняют из металла высокой чистоты. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя, которые бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Выбитые атомы металла возбуждаются и испускают излучение, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом — это атомный спектр материала катода. Из него с помощью монохроматора можно выделить одну наиболее интенсивную линию и использовать ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

**Безэлектродные разрядные лампы** содержат небольшое количество чистого вещества (или его летучего соединения), которое переводится в атомный пар и возбуждается под действием микроволнового поля. Эти лампы изготавливают для определения неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Pb, Cs).

Недостаток разрядных ламп: каждая лампа пригодна для определения только одного элемента. Существуют и многоэлементные лампы, но их характеристики хуже, чем у одноэлементных.

**Воспроизводимость** в ААС (особенно в пламенном варианте), как правило, несколько выше, чем в АЭС. Величины  $s_r$  составляют 0,005 для пламенного и 0,05 для электротермического способов атомизации. Улучшение воспроизводимости в ААС по сравнению с АЭС связано, в первую очередь, с тем, что колебания температуры атомизатора почти не изменяют долю невозбужденных атомов (она всегда близка к 100 %), однако сильно влияют на долю возбужденных атомов.

**Селективность** в ААС часто бывает выше, чем в АЭС. Это объясняется тем, что в ААС практически никакой роли не играет наложение спектральных линий. Селективность в ААС лимитируется, главным образом, не спектральными, а физико-химическими помехами, способы подавления которых рассмотрены выше.

Главный недостаток метода ААС — трудность осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения. По этой же причине метод ААС непригоден для качественного анализа.

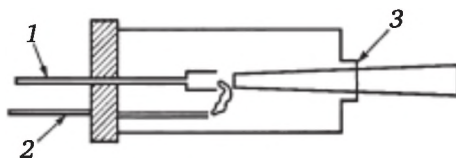


Рис. 23.17. Лампа с полым катодом:  
1 — катод; 2 — анод; 3 — оптическое окно

**Источники ошибок в ААС:** 1) ионизация атомов в атомизаторе; 2) неполная атомизация; 3) спектральные помехи (излучение и поглощение фона).

Ионизацию атомов и неполную атомизацию устраняют регулированием температуры и применением спектроскопических буферов аналогично тому, как это описано в разделе об атомно-эмиссионной спектроскопии (см. п. 23.2.2).

Современный способ коррекции фонового поглощения основан на *эффекте Зеемана* и заключается в том, что источник излучения или атомизатор помещают между полюсами сильного электромагнита. Свободные атомы в этих условиях практически не поглощают, поэтому измеренный сигнал представляет собой оптическую плотность фона. В отсутствие электромагнита измеренная оптическая плотность представляет собой сумму плотностей фона и атомного пара. Периодически включая и выключая магнитное поле и измеряя при этом величины сигналов, можно по разности их найти исправленное значение оптической плотности атомного пара.

Одним из важнейших узлов атомно-абсорбционных спектрофотометров является *система коррекции сигнала на неселективное поглощение*. Под неселективным поглощением понимается поглощение, наблюдаемое в более широком интервале, чем атомное. Оно обусловлено такими явлениями, как рассеяние света, молекулярная абсорбция и т. д.

Длины волн для измерений атомной абсорбции хорошо известны и приводятся в справочниках.

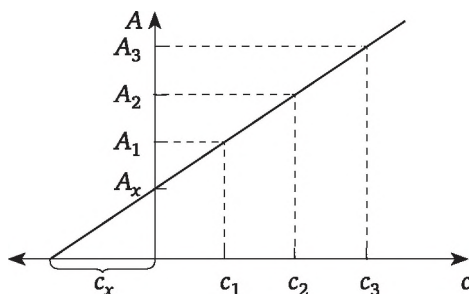
При выборе условий атомно-абсорбционного определения основными критериями являются минимум влияний и максимум соотношения сигнал — шум. Хорошим ориентиром для определения оптимальной рабочей области измерений могут служить данные о характеристических концентрациях элементов, минимальная концентрация которых соответствует поглощению, равному 0,0044. Нижняя граница измерений должна быть как минимум на порядок выше характеристической.

Существенным этапом разработки конкретной методики является проверка наличия матричных эффектов, мешающего влияния других элементов и неселективного поглощения.

Малый диапазон определяемых содержаний является существенным недостатком метода ААС.

**Возможности количественного ААС анализа** рассмотрены ниже.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии используют только для количественного анализа. Это один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых одноэлементных определений большинства элементов. Для количественного анализа методом ААС применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок. Метод внутреннего стандарта, в отличие от АЭС, непригоден ввиду того, что ААС — одноэлементный метод анализа, не позволяющий одновременно измерять аналитические сигналы двух элементов — определяемого и внутреннего стандартов. Наиболее часто в ААС используют метод добавок (рис. 23.18).



**Рис. 23.18. Градуировочный график по методу добавок в ААС:**

$A$  — показания прибора;  $c_x$  — концентрация вещества в исследуемом растворе;  $c_1, \dots, c_3$  — концентрация добавок;  $A_x$  — показания прибора при анализе исследуемого раствора;  $A_1, \dots, A_3$  — показания прибора при анализе исследуемого раствора с добавкой

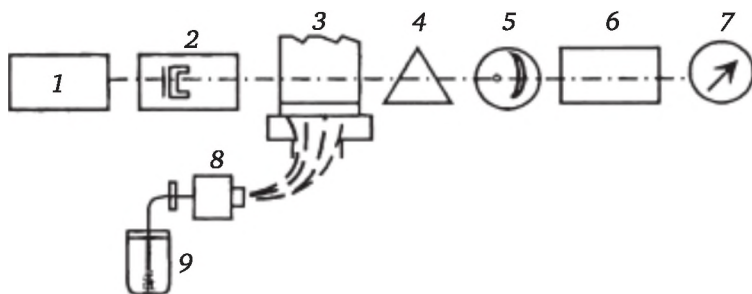
Это связано с тем, что помехи в ААС имеют, главным образом, физико-химическую природу. Кроме того, ААС используется, в основном, для анализа растворов. В растворах, в отличие от твердых проб, метод добавок легко реализуем технически.

### 23.3.3. Техника атомно-абсорбционного анализа

Для исследования атомной абсорбции применяют одно- и дуолучевые спектрофотометры. На рис. 23.19 представлена принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Основными элементами атомно-абсорбционных спектрофотометров являются следующие: источник излучения линейчатого спектра 2; атомизатор 3, где проба превращается в атомные пары, поглощающие свет соответствующей длины волны; монохроматор 4, выделяющий узкую спектральную полосу (обычно 0,2—2 нм), в которой находится измеряемая линия определяемого элемента. Детектор 5 превращает световой поток в электрический сигнал, который обрабатывается в отсчетном устройстве (регистраторе) 7.

В практике наибольшее применение находят такие спектрофотометры, как «Квант-2А» (пламенная атомизация); АА-6800, АА-6650, оснащенные двумя типами атомизаторов.



**Рис. 23.19. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра с пламенной атомизацией:**

- 1 — высоковольтный стабилизатор; 2 — лампа с полым катодом;  
3 — атомизатор; 4 — монохроматор; 5 — фотоэлектронный умножитель (детектор); 6 — усилитель; 7 — регистратор; 8 — распылитель;  
9 — анализируемая проба

Принцип работы спектрофотометра с пламенным атомизатором рассмотрен ниже.

1. Блок питания обеспечивает подачу стабилизированного, выпрямленного и увеличенного до 800 В напряжения на источник излучения и электрическую схему прибора.

2. Источник излучения — газоразрядная лампа с полым катодом из чистого элемента, анод — вольфрамовый. Между ними подается напряжение 600 В, аргон ионизируется и выбивает из катода атомы определяемого элемента, возбуждая их до высокого энергетического уровня. Возвращаясь в стационарное состояние, атомы излучают узкополосный спектр, который и поглощается атомным паром определяемого элемента.

3. Световой поток подается на модулятор, который устраняет спектральные помехи путем электрического прерывания потока света от источника, а излучение пламени остается немодулированным.

4. В пламенную горелку через смеситель газов (ацетилен + воздух) и распылитель подается проба в виде высокодисперсного аэрозоля. В пламени горелки происходит атомизация определяемого элемента. Раствор из капилляра захватывается потоком сжатого воздуха и разбивается в мелкие капли.

5. Монохроматор выделяет узкий участок спектра излучения, содержащего резонансную длину волны.

6. Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) преобразует поступающую на него световую энергию в электрический сигнал.

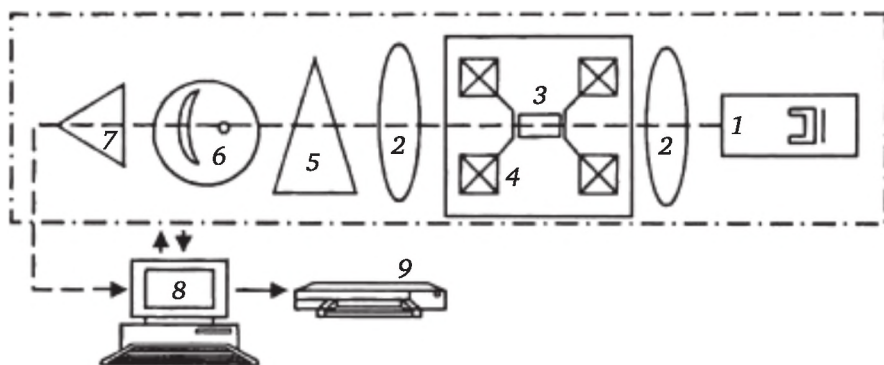
7. Усилитель усиливает сигнал ФЭУ и подает его на регистрирующий прибор.

8. Регистрирующий прибор фиксирует величину выходного сигнала, при этом сигнал может быть «растянут» с помощью специальных делителей напряжения, например, «10—100» — увеличивает чувствительность в 10 раз.

Атомно-абсорбционные спектрометры с электротермической атомизацией основаны на использовании нового высокоселективного метода атомно-абсорбционного анализа — *зеemanовской высокочастотной модуляционной поляризационной спектроскопии*. Эти спектрометры обладают высокой селективностью, предел обнаружения  $2\text{--}0,05$  пг для разных элементов и высокой степенью автоматизации.

Спектрометры типа «Квант» с электротермической атомизацией позволяют проводить количественное определение до 70 элементов по их атомным спектрам поглощения и испускания.

**Спектрометр атомно-абсорбционный «Квант-Z.ЭТА».** В спектрометре «Квант-Z.ЭТА» применяются электротермическая атомизация пробы и автоматическая коррекция спектральных помех. Управление спектрометром, обработка, отображение и хранение информации производится персональным компьютером (ПК). Спектрометр «Квант-Z.ЭТА» предназначен для измерения содержания металлов в природных водах и технологических растворах (вытяжках из почв, растений и других объектов). На рис. 23.20 представлена функциональная схема спектрометра с электротермической атомизацией проб.



**Рис. 23.20. Функциональная схема спектрометра с электротермической атомизацией:**

- 1 — источник резонансного излучения; 2 — оптическая схема;  
3 — графитовая трубчатая печь; 4 — электромагнит; 5 — монохроматор;  
6 — фотоэлектрический преобразователь; 7 — интерфейс;  
8 — персональный компьютер; 9 — принтер

Свет источника 1 резонансного излучения с помощью двухлинзовой оптической системы 2 пропускается через графитовую печь 3. Аликвота анализируемой пробы (до 10 мкл) вводится в печь ручным дозатором (микропипеткой). Затем производится нагрев печи по программе, включающей стадии испарения, деструкции, атомизации и очистки.

Инертный газ (аргон) подается в область графитовой печи, где находятся графитовые электроды.



### 23.3.4. Лабораторные работы по атомно-абсорбционной спектроскопии

#### Работа 23.3.4.1. Определение подвижных форм меди, цинка и свинца в почвенной вытяжке

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить физико-химические процессы, формирующие аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии, принцип действия атомно-абсорбционного спектрофотометра, приобрести навыки работы на нем.

Определить содержание подвижных форм меди, цинка и свинца в почвенной вытяжке.

1.2. *Сущность метода.* Определение меди, цинка и свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводят по резонансным линиям поглощения: Cu — 324,8 нм, Pb — 283,3 нм, Zn — 213,9 нм. При атомизации соединений меди, свинца и цинка в воздушно-ацетиленовом пламени никаких существенных помех не наблюдается, предел обнаружения в оптимальных условиях соответственно составляет 0,002, 0,01 и 0,001 мкг/см<sup>3</sup>. Измерения величины абсорбции в случае высоких содержаний элементов могут проводиться по линиям: меди — 327,5; 249,2; 244,2 нм; свинца — 217,0 нм; цинка — 307,6 нм.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* пламенный атомно-абсорбционный спектрометр; лампы с полым катодом для определения меди, свинца и цинка; пипетка градуированная вместимостью 5 см<sup>3</sup>; мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 15 шт.; вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 3 шт.; конические колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 4 шт.; воронки, 2 шт.; стаканчики для измерения вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 3 шт.; хлорид меди(II), «х. ч.»; хлорид цинка, «х. ч.»; нитрат свинца, «х. ч.»; ацетатно-аммонийный буфер, pH 4,8; азотная кислота, 5 %-ный раствор; бидистиллированная вода; фильтр «белая лента»; почвенный образец; ротатор.

**2. Подготовка к анализу.** 2.1. *Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора* (pH 4,8). В мерную колбу вместимостью 1 л переносят 600 мл бидистиллированной воды, затем приливают 108 мл 98 %-ной уксусной кислоты и 75 мл 25 %-ного раствора аммиака, перемешивают и доводят бидистиллированной водой до метки.

2.2. *Приготовление почвенной вытяжки.* В две конические колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup> переносят по 10 г почвы и приливают по 100 см<sup>3</sup> ацетатно-аммонийного буфера. Суспензию встряхивают в течение 1 ч на ротаторе, дают отстояться и фильтруют через фильтр «белая лента» методом декантации в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Осадок на фильтре промывают ацетатно-аммонийным буфером до объема вытяжки в колбе 100 см<sup>3</sup>.

2.3. *Приготовление стандартных первичных растворов меди(II), цинка(II) и свинца(II) с титром по металлу 1 мг/см<sup>3</sup>.* Кристаллогидраты CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O следует предварительно перекристаллизовать.

На аналитических весах взвешивают: 0,6708 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,3996 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 1,1374 г  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Навески переносят в колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 150 мл бидистиллированной воды и 50 мл 5 %-ной  $\text{HNO}_3$ , растворяют и доводят бидистиллированной водой до метки ( $T_{\text{исх}}(\text{Me}) = 1 \text{ мг/см}^3$ ).

**2.4. Приготовление серии стандартных растворов.** В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят мерной пипеткой стандартный первичный раствор меди(II): в 1-ю колбу — 0,5 см<sup>3</sup>, во 2-ю — 1 см<sup>3</sup>, в 3-ю — 1,5 см<sup>3</sup>, в 4-ю — 2 см<sup>3</sup>, в 5-ю — 2,5 см<sup>3</sup>. Затем приливают в каждую колбу бидистиллированной воды до метки и перемешивают (на колбы наносят надписи).

Аналогично готовят серии стандартных растворов свинца(II) и цинка(II).

**2.5. Подготовка спектрометра к работе (в присутствии преподавателя!).** Знакомятся с устройством прибора и правилами работы на нем. Для проведения измерений атомной абсорбции необходимо установить нужные параметры: ширину щели монохроматора; рабочий ток, мА; усиление и напряжение ФЭУ. Эти параметры зависят от марки прибора. Включают спектрометр, устанавливают на нужный режим лампу с полым катодом. Затем, включив компрессор, устанавливают по манометру давление сжатого воздуха, необходимое для распыления раствора и нормального горения пламени, производят юстировку лампы с полым катодом и горелки. Настраивают прибор для определения меди: устанавливают нужную ширину входной и выходной щелей монохроматора, выводят на выходную щель резонансную линию меди 324,7 нм.

**3. Выполнение анализа.** **3.1. Определение содержания меди.** Измерение атомной абсорбции стандартных растворов меди(II): в стаканчик для измерения переносят 20 см<sup>3</sup> первого стандартного раствора хлорида меди и, распыляя его в пламя горелки, измеряют величину абсорбции (оптическую плотность  $A$ ) света. Измерения повторяют 2—3 раза. Аналогично проводят измерения абсорбции остальных стандартных растворов хлорида меди. Показания измерительного прибора заносят в табл. 1.

**Определение меди в почвенной вытяжке.** В стаканчик для измерения переносят 15 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки и, распыляя ее в пламени горелки, измеряют атомную абсорбцию вытяжки по отношению к меди(II) (2 раза). Данные заносят в табл. 1.

**3.2. Определение содержания свинца.** Прибор переводят на режим определения содержания свинца: устанавливают лампу с полым катодом для определения свинца, выходную щель 1—2 мм, резонансную линию свинца 283,3 нм, настраивают прибор для определения свинца. Затем проводят измерения атомной абсорбции стандартных растворов нитрата свинца и почвенной вытяжки аналогично вышеописанному определению (см. п. 3.1), данные заносят в табл. 2 (экспериментальные данные определения свинца), аналогичную табл. 1 для меди.



Экспериментальные данные определения меди

Исследуемый раствор	Номер стандартного раствора	с, мг/100 см <sup>3</sup>	Оптическая плотность, А			
			1	2	3	среднее значение
Серия стандартных растворов	1	0,5				
	2	1,0				
	3	1,5				
	4	2,0				
	5	2,5				
Почвенная вытяжка	1					
	2					

3.3. *Определение содержания цинка.* Прибор переводят на режим определения цинка: устанавливают лампу с полым катодом для определения цинка, выводят на выходную щель резонансную линию цинка 213,9 нм и настраивают прибор для определения цинка. Затем проводят измерения атомной абсорбции стандартных растворов хлорида цинка и почвенной вытяжки аналогично вышеописанному определению (см. п. 3.1) и данные заносят в табл. 3 (экспериментальные данные определения цинка).

3.4. *Выключение прибора.* По окончании всех измерений прибор выключают строго в соответствии с указанными правилами работы.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* По средним значениям оптической плотности (А) стандартных растворов меди, свинца и цинка строят градуировочный график. Схема графика представлена на рис. 23.21.

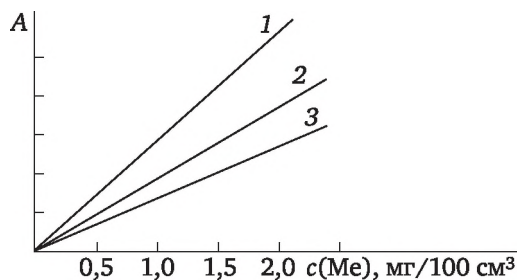


Рис. 23.21. Схема градуировочного графика многоэлементного анализа в ААС:

1 — цинк; 2 — медь; 3 — свинец

Концентрация ионов металлов в 100 см<sup>3</sup> стандартных растворов одинакова, поэтому можно сделать единый график, вычерчивая линии для каждого из них различным цветом.

4.2. *Расчет содержания подвижных форм Cu, Pb и Zn в почве.* Используя средние значения атомной абсорбции почвенной вытяжки для каж-

дого из металлов, находят по градуировочному графику содержание соответствующего металла в почвенной вытяжке  $c(\text{Me})$ , мг/100 см<sup>3</sup>.

Рассчитывают содержание меди, свинца, цинка в почве (мг/кг почвы) по формуле:  $m = c(\text{Me}) \cdot 100$ , где  $c(\text{Me})$  — концентрации ионов металла в почвенной вытяжке, мг/100 см<sup>3</sup>; 100 — коэффициент перевода содержания металла на 1 кг почвы.

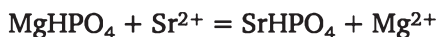
**5. Выводы.** По окончании расчетов делают вывод о выполнении поставленных задач. Сравнивая данные по содержанию Cu, Pb и Zn в почве с величинами их ПДК (см. гл. 22), делают заключение об экологическом состоянии анализируемой почвы.

#### **Работа 23.3.4.2. Определение магния в присутствии фосфат-ионов**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить физико-химические процессы, формирующие аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии, устройство и принцип действия атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Освоить методику устранения мешающего влияния фосфат-ионов. Определить содержание магния в растворе в присутствии фосфат-ионов.

1.2. *Сущность метода.* Фосфат-ионы затрудняют атомизацию соединений магния, кальция и других металлов. Их влияние устраняют введением в анализируемую пробу спектроскопического буфера — хлорида стронция. Стронций образует более труднорастворимые фосфаты, чем магний:



и способствует атомизации магния.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* пламенный атомно-абсорбционный спектрометр; лампа с полым катодом для определения магния; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 15 шт.; мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 3 шт.; градуированная пипетка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; стандартный первичный раствор хлорида магния,  $T(\text{Mg}) = 0,5 \text{ мг/см}^3$ ; стандартный первичный раствор гидрофосфата аммония,  $T(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,0 \text{ мг/см}^3$ .

Первичный стандартный раствор хлорида стронция,  $T(\text{Sr}) = 1,0 \text{ мг/см}^3$ .

**2. Подготовка к анализу.** 2.1. *Приготовление первичного стандартного раствора хлорида магния.* В мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> переносят 0,4896 г  $\text{MgCl}_2$  (х. ч.), приливают 50 мл дистиллированной воды, омывая при этом воронку, растворяют, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают. Титр раствора по магнию 0,5 мг/см<sup>3</sup>.

2.2. *Приготовление первичного стандартного раствора гидрофосфата аммония.* Раствор готовят в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>, взвесив на аналитических весах 0,3461 г  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (х. ч.) и растворяют

в дистиллированной воде (аналогично п. 2.1). Титр раствора по фосфат-иону 1 мг/см<sup>3</sup>.

**2.3. Приготовление первичного стандартного раствора хлорида стронция.** Взвешивают 0,7607 г SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (х. ч.), переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде. Титр раствора по стронцию 1 мг/см<sup>3</sup>.

**2.4. Приготовление серии стандартных растворов магния с добавкой гидрофосфата аммония.** Для приготовления вторичных стандартных растворов необходимы пять мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В каждую колбу вводят по 2 мл первичного стандартного раствора хлорида магния. Затем в четыре из пяти мерных колб добавляют первичный стандартный раствор гидрофосфата аммония: в 1-ю — 0,5 мл; во 2-ю — 1 мл; в 3-ю — 1,5 мл; в 4-ю — 2 мл. Концентрация магния в каждой из мерных колб — 0,02 мг/мл. Концентрация фосфат-иона: в 1-й колбе — 0,01 мг/мл; во 2-й — 0,02 мг/мл; в 3-й — 0,03 мг/мл; в 4-й — 0,04 мг/мл.

**2.5. Приготовление серии образцов сравнения для определения магния.** Для каждой серии необходимы четыре колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

**Серия 1.** В 1-ю колбу вводят 1,0 мл стандартного первичного раствора хлорида магния; во 2-ю — 2,0 мл; в 3-ю — 3,0 мл; в 4-ю — 4,0 мл. Содержимое всех четырех колб доводят до метки дистиллированной водой.

**Серия 2.** Сначала в колбы вводят стандартный первичный раствор хлорида магния в объемах, указанных для первой серии, затем в каждую колбу вводят 1 мл стандартного первичного раствора гидрофосфата аммония и доводят дистиллированной водой до метки.

**Серия 3.** В колбы вводят стандартный первичный раствор хлорида магния: в 1-ю — 1,0 мл; во 2-ю — 2,0 мл; в 3-ю — 3,0 мл; в 4-ю — 4,0 мл. Затем в каждую колбу переносят по 1 мл первичных растворов гидрофосфата аммония и хлорида стронция. Содержание колб доводят до метки дистиллированной водой.

**2.6. Таблицы для записи экспериментальных данных.** Экспериментальные данные оформляют в виде таблиц.

Таблица 1

**Экспериментальные данные атомной абсорбции серии стандартных растворов магния с добавкой фосфат-ионов**

Исследуемый раствор	T(Mg <sup>2+</sup> ), мг/мл	T(HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/мл	Абсорбция (A)		
			1	2	среднее
1		0,01			
2		0,02			
3		0,03			
4		0,04			

Таблица 2

**Экспериментальные данные атомной абсорбции трех серий образцов сравнения и анализируемого раствора**

Серия	Номер колбы	$T(\text{Mg}^{2+})$ , мг/мл	$T(\text{HPO}_4^{2-})$ , мг/мл	$T(\text{Sr}^{2-})$ , мг/мл	Абсорбция (A)		
1	1	0,01	—	—			
	2	0,02	—	—			
	3	0,03	—	—			
	4	0,04	—	—			
2	1	0,01	0,02	—			
	2	0,02	0,02	—			
	3	0,03	0,02	—			
	4	0,04	0,02	—			
3	1	0,01	0,02	0,02			
	2	0,02	0,02	0,02			
	3	0,03	0,02	0,02			
	4	0,04	0,02	0,02			
Анализируемый раствор		X	X	0,02			

2.7. *Подготовка анализируемого раствора.* В мерную колбу с анализируемым раствором добавляют 1 мл стандартного первичного раствора хлорида стронция и доводят дистиллированной водой до метки.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Включение прибора.* Включают атомно-абсорбционный спектрометр, устанавливают лампу с полым катодом для определения магния и соответствующие параметры прибора.

3.2. *Измерение атомной абсорбции стандартных растворов.* Вводят в пламя аэрозоли стандартных растворов в порядке возрастания в них концентрации фосфат-иона и записывают величины атомной абсорбции (A) в табл. 1. По результатам фотометрирования строят график зависимости величины оптической плотности  $A_{\text{Mg}}$  от концентрации фосфат-иона  $T(\text{HPO}_4^{2-})$ , мг/мл. По графику устанавливают интервал концентраций фосфат-иона, при котором величина поглощения линии магния наименьшая.

3.3. *Измерение атомной абсорбции серий образцов сравнения и анализируемого раствора.* Растворы трех серий образцов сравнения и анализируемый раствор фотометрируют при тех же параметрах прибора и распылительной системы, что и стандартные растворы магния с добавкой фосфат-иона.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочных графиков.*

Для каждой серии образцов сравнения строят градуировочные графики в координатах  $A_{\text{Mg}} — T(\text{Mg}^{2+})$ , мг/мл. Совпадение (или сближе-

ние) градуировочных графиков для первой или третьей серии образцов сравнения указывают на устранение (или уменьшение) влияния фосфат-иона на величину атомного поглощения магния при введении стронция.

*График 1:* атомная абсорбция магния в отсутствии фосфат-ионов.

*График 2:* атомная абсорбция магния в присутствии фосфат-ионов.

*График 3:* атомная абсорбция магния в присутствии фосфат-ионов и стронция.

4.2. *Определение концентрации магния в анализируемом растворе.*

По градуировочному графику 3, построенному по результатам фотометрирования третьей серии образцов сравнения, определяют концентрацию магния в анализируемом растворе.

4.3. *Расчет относительной погрешности определения магния в присутствии фосфат-ионов.* Используя результаты измерений атомной абсорбции анализируемого раствора, по градуировочному графику 2 находят концентрацию магния в анализируемом растворе. Рассчитывают относительную погрешность определения магния в присутствии фосфат-ионов, принимая концентрацию магния, определенную по графику 3, за истинное значение.

**5. Выводы.** Делают вывод о выполнении поставленных задач. Рассматривают сущность влияния стронция на физико-химические процессы, протекающие при определении магния в присутствии фосфат-ионов.

Для каких сельскохозяйственных объектов можно использовать данную методику определения магния?

## 23.4. Рентгеновская спектрометрия

В 1895 г. немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845—1923) открыл излучение, названное им X-лучами, которое впоследствии было названо рентгеновским.

Рентгеновские лучи — это электромагнитные колебания, их длины волн лежат в пределах  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  Å (ангстрем,  $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$ ), что обуславливает их значительную проникающую способность.

Рентген создал первые рентгеновские трубки, всесторонне исследовал открытое им излучение, разработал основные положения его применения.

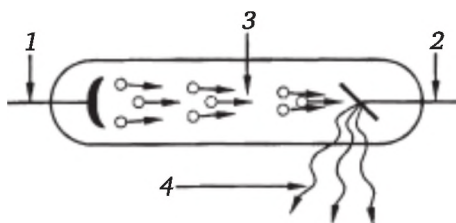
В 1901 г. В. К. Рентгену была присуждена Нобелевская премия по физике.

### 23.4.1. Типы рентгеновских излучений

Известны два типа рентгеновских излучений: тормозное и характеристическое.

Тормозное рентгеновское излучение возникает под действием потока быстролетающих электронов в вакууме и разлагается в сплошной спектр.

Рентгеновская трубка (рис. 23.22) представляет собой двухэлектродный вакуумный прибор: катод, нагреваемый до 2000—2700 °С; охлаждаемый анод из тугоплавкого материала (W, Mo, Cu и др.).

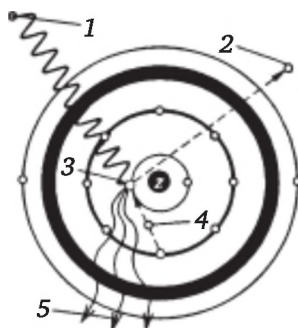


**Рис. 23.22. Рентгеновская трубка:**

1 — катод; 2 — анод; 3 — поток электронов; 4 — лучи Рентгена

**Характеристическое рентгеновское излучение.** Это излучение возникает при переходе электрона с удаленной от ядра атома орбитали на более близкую к ядру. Переход возможен в случае, если эта орбиталь стала свободной в результате выбивания с нее электрона.

Электрон с внутренних орбиталей атома может быть выбит под действием рентгеновского первичного излучения (рис. 23.23).



**Рис. 23.23. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения:**

- 1 — рентгеновский фотон (первичное излучение), 20 кэВ;
- 2 — выбитый электрон с уровня K; 3 — вакантная орбиталь на уровне K;
- 4 — переход электрона с уровня L (2-й уровень,  $n = 2$ );
- 5 — характеристическое рентгеновское излучение серии  $K_\alpha$

**Закон Мозли.** Частота спектральных рентгеновских линий характеристического излучения зависит от заряда ядра атома (порядкового номера элемента). Эта зависимость выявлена в 1913 г. английским физиком Г. Мозли. Закон Мозли: *квадратный корень из частот (соответствующих характеристических линий) является функцией порядкового номера элемента:*

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z - 1), \quad (23.14)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $Z$  — порядковый номер элемента;  $a$  — постоянная, одинаковая для всех элементов.



### 23.4.2. Источники ионизации атома в рентгеновской спектроскопии

Переходы внутренних электронов возможны при условии предварительного образования вакансии (свободной орбитали) в процессе ионизации атома. Электрон, испускаемый атомом вследствие ионизации, называют фотоэлектроном (вторичный  $e^-$ ).

Источники ионизации:

- внешнее рентгеновское излучение —  $h\nu_{\text{перв}}$ ;
- пучок высокоэнергетических электронов —  $e^-_{\text{перв}}$ .

При использовании рентгеновского излучения возможна регистрация спектров электромагнитного излучения и электронных спектров.

Процессы ионизации и возникновения рентгеновских спектров взаимосвязаны (рис. 23.24).



Рис. 23.24. Схема процессов ионизации (а) и возникновения рентгеновского спектра (б)

**Номенклатура рентгеновских линий.** Для обозначения рентгеновских линий используют сочетание символов.

1. Символ элемента (Co — кобальт, Mg — магний).

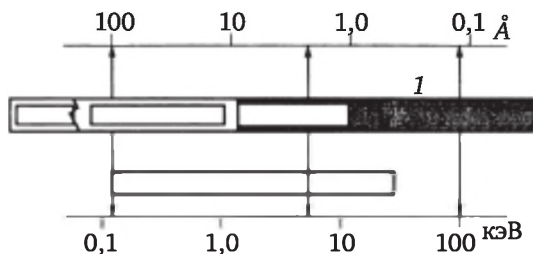


Рис. 23.25. Рентгеновская часть электромагнитного спектра:

- 1 — жесткое излучение; 2 — мягкое излучение; 3 — сверхмягкое излучение; 4 — аналитическая область рентгеновского излучения;  
 $\text{BeK}_\alpha$  — излучение атома бериллия;  $\text{FeK}_\alpha$  — излучение атома железа;  
 $\text{UK}_\alpha$  — излучение атома урана; кэВ — килоэлектронвольт  
 (1 кэВ =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кДж)

2. Индекс главного квантового числа электронного уровня, ионизированного при возбуждении атома, на который произойдет переход электрона с более высокого уровня ( $K - n = 1$ ;  $L - n = 2$ ).

3. Величина изменения главного квантового числа при переходе электрона:  $\Delta n = 1$  ( $\alpha$ );  $\Delta n = 2$  ( $\beta$ );  $\Delta n = 3$  ( $\gamma$ ).



Например:  $NiK_{\alpha}$  — рентгеновский спектр никеля; серия  $K_{\alpha}$  — переход электрона со второго энергетического уровня на первый;  $MnK_{\alpha}$  — рентгеновский спектр марганца; серия  $K_{\alpha}$  — переход электрона с третьего энергетического уровня на первый.

Рентгеновские линии имеют определенную длину волны (рис. 23.25).

В аналитической химии используются области мягкого и сверхмягкого рентгеновского излучения.

### 23.4.3. Классификация методов рентгеновской спектromетрии

В зависимости от процесса взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, способа возбуждения и диапазона вторичного излучения различают несколько методов рентгеновского спектрального анализа (табл. 23.5).

Таблица 23.5

Классификация методов рентгеновской спектromетрии

Метод	Диапазон излучения	Процесс	Способ	
			возбуждения	регистрации
Рентгеноэмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Поток электронов	Электромагнитный
Рентгенофлуоресцентный (РФА)	То же	То же	Рентгеновское излучение	То же
Рентгеноабсорбционный (РАА)	То же	Абсорбция фотонов	Не требуется	То же
Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	Эмиссия электронов	Рентгеновское излучение	Электронный
Оже-электронный (ОЭС)		Эмиссия электронов	Поток электронов	То же

В аналитической практике наиболее распространены рентгеноэмиссионный (РЭА) и рентгенофлуоресцентный (РФА) методы.

Рентгеноэмиссионный спектральный анализ основан на идентификации рентгеновских спектров излучения элементов. Этим методом возможно одновременное качественное обнаружение многих элементов в твердом образце,  $c_{\min}$  — 0,001 мас. % (рис. 23.26).

Количественный многоэлементный анализ проводят методом градуировочного графика.

Градуировочный график строят в координатах:  $I = f(\lambda)$  или  $I = f(E, \text{кэВ})$ .

Стандартное относительное отклонение 0,15—0,2. Диапазон определяемых содержаний 0,01—100 мас. %.

Основными узлами эмиссионного рентгеновского спектрометра являются: источник возбуждения; входная щель (коллиматор); устройство крепления и ввода образца; выходная щель; система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии.

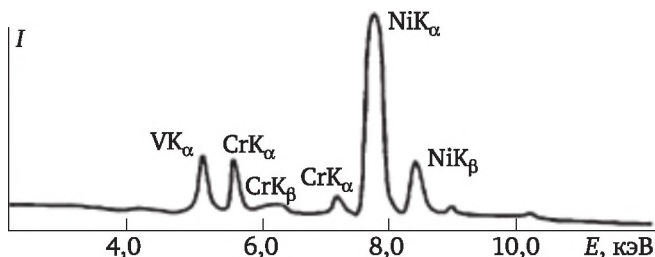


Рис. 23.26. Рентгеновский эмиссионный спектр никелевого сплава

В зависимости от принципа работы анализатора и детектора различают спектрометры:

- с волновой дисперсией (СВД) — для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, для детектирования — пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор;
- с энергетической дисперсией (СЭД) — функции анализатора и детектора совмещает охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) на основе кристаллов Si и Ge.

#### 23.4.4. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФА)

Рентгенофлуоресцентный анализ основан на измерении интенсивности рентгеновского флуоресцентного спектра, возникающего под действием пучка первичных рентгеновских лучей. Для получения рентгеновских спектров флуоресценции исследуемые образцы располагают на пути пучка первичных рентгеновских лучей вне вакуума.

Каждому виду атомов свойственна определенная частота колебаний вторичных рентгеновских лучей, возбужденных первичным излучением.

Флуоресцентное излучение исследуемого образца значительно слабее первичного излучения.

Исходная интенсивность  $I_0$  рентгеновского луча, проходящего через слой толщиной  $l$  и плотностью  $\rho$ , уменьшается в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho l}, \quad (23.15)$$

где  $l$  — толщина слоя;  $\mu$  — массовый коэффициент поглощения (ослабления),  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Массовый коэффициент поглощения зависит от длины волны первичного излучения, природы поглощаемого вещества, его плотности.

Длина волны, при которой резко уменьшается массовый коэффициент поглощения, называется *краем поглощения*.

Энергия краев поглощения соответствует энергии ионизации электронных уровней атома: K, L, M, N (табл. 23.6).

Таблица 23.6

Энергии и длины волн для краев поглощения элементов

Элемент		Энергия края поглощения, кэВ		Длина волны края поглощения, Å	
Символ	Z	K	L	K	L
C	6	0,283		43,767	
Si	14	1,837	0,098	6,745	127
Cs	20	4,037	0,349	3,070	35,5
Cr	24	5,987	0,574	2,070	21,6
Fe	26	7,109	0,708	1,743	17,5
Ni	28	8,329	0,853	1,488	14,5
Sr	38	10,101	1,940	0,770	6,387
Rh	45	23,217	3,001	0,534	4,130
Ba	56	37,399	5,245	0,331	2,363
W	74	69,479	10,196	0,178	1,216
Pb	82	88,037	13,041	0,141	0,950
U	92	115,610	17,160	0,108	0,722

Количественный рентгенофлуоресцентный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентной линии элемента  $I_{f,i}$  от его концентрации в анализируемой пробе  $c_i$ :

$$I_{f,i} = k \cdot \mu_i \cdot p_i \cdot I_p \cdot c_i, \quad (23.16)$$

где  $k$  — коэффициент, учитывающий влияние атомов других элементов;  $\mu_i$  — массовый коэффициент поглощения излучения атомами определяемого элемента,  $p_i$  — вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома;  $I_p$  — интенсивность первичного рентгеновского излучения.

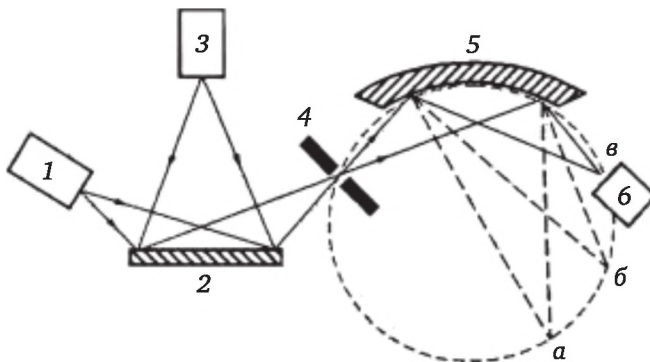
РФА — метод элементного анализа твердых (в основном) и жидких проб.

Объекты анализа самые различные: сплавы, металлы, горные породы, почвы, донные отложения.

Стандартное относительное отклонение менее 0,05.

Диапазон определяемых содержаний  $10^{-5}$ —100 %, что позволяет одновременно в одной пробе определить элементы, содержащиеся на уровне процентов (макроэлементы) и на уровне миллионных долей (микроэлементы).

Основной недостаток метода — высокая стоимость приборов. На рис. 23.27 представлена принципиальная схема флуоресцентного спектрометра.



**Рис. 23.27. Принципиальная схема флуоресцентного спектрометра:**  
 1 — дополнительный электронный детектор; 2 — исследуемый образец;  
 3 — рентгеновская трубка; 4 — диафрагма; 5 — изогнутый отражающий кристалл; 6 — электронный детектор; а — в — спектр отраженного кристаллом флуоресцентного излучения

Современные спектрометры представляют собой устройства очень сложной конструкции, но использование аналого-цифровых преобразователей сигналов, программ для обработки результатов анализа позволяет полностью автоматизировать аналитические измерения.

#### 23.4.5. Применение РФА в агрохимическом анализе

РФА находит все более широкое применение для определения элементного состава почв, удобрений, растительного материала.

Поточная технология подготовки растительного материала к анализу включает измельчение на мельницах тонкого помола, прессование таблеток, вакуумную сушку готовых таблеток. Экспериментально установлено, что прессование растительного материала в виде таблеток обеспечивает максимальную производительность поточной линии и позволяет в дальнейшем автоматизировать процесс подготовки проб к анализу. Эксперименты показали, что прессование обеспечивает изготовление прочной таблетки любого состава без добавления каких-либо связующих компонентов. С помощью специальной формы получают несколько таблеток за одно прессование.

Анализ на фосфор, калий и кальций осуществляют с молибденовым анодом без фильтра в режиме возбуждения 10 кВ, 100 мкА. Продолжительность анализа составляет 100 с. Фосфор, калий и кальций определяют одновременно в одной пробе растительного материала. Переход на режим возбуждения с вольфрамовым анодом при продолжительности анализа 200 с позволяет одновременно определять в одном образце магний, серу, калий, кальций и фосфор.

Воспроизводимость рентгенофлуоресцентного метода, полученная на максимально однородных растительных материалах, составляет (%): для фосфора 0,026, для калия 0,066, для кальция 0,029.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какие физические процессы лежат в основе происхождения атомных спектров?
2. В чем различие между оптическими и рентгеновскими атомными спектрами?
3. По каким принципам можно классифицировать спектральные методы анализа?
4. В чем сущность атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС)?
5. Какие факторы влияют на точность и чувствительность АЭС?
6. Какие источники возбуждения применяют в АЭС?
7. На чем основан метод пламенной эмиссионной фотометрии?
8. Какие резонансные линии излучения используют для определения калия, натрия, кальция в почвенной вытяжке методом пламенной эмиссионной фотометрии?
9. В чем сущность атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААС)?
10. Какие факторы влияют на точность и чувствительность ААС?
11. Какие виды атомизаторов применяют в ААС? Каковы особенности и преимущества различных атомизаторов?
12. В чем заключаются особенности источников излучения в ААС?
13. Какие резонансные линии поглощения используют для определения меди, цинка, свинца в почвенной вытяжке? В чем сущность метода их определения?
14. В чем отличие принципа действия спектрографа от эмиссионного спектрометра?
15. Какие основные блоки входят в атомно-абсорбционные спектрофотометры?
16. Что такое спектроскопические буферы? Приведите примеры их применения.
17. Каковы источники погрешностей в АЭС?
18. В чем сущность правил Уолша в ААС?
19. Как возникает характеристическое рентгеновское излучение?
20. Какой метод рентгеновской спектрометрии наиболее широко применяют в агрохимическом анализе?
21. При определении содержания калия в воде методом пламенной эмиссионной фотометрии были получены данные:

с, мкг/мл	х	10	20
I, мкА	35,5	20,5	39,5

Рассчитать концентрацию калия в воде.

Ответ: 17,9 мкг/мл.

22. При определении содержания натрия в растворе методом АЭС были получены следующие данные:

с, мкг/мл	х	10	20	30	40
I, мкА	35,5	20,5	39,5	59	78

Найти концентрацию (х)  $\text{Na}^+$  в исследуемом растворе методом градуировочного графика.

Ответ: 17,89 мкг/мл.

23. При измерении интенсивности люминесценции растворов получены данные (раствор соли  $\text{Al}^{3+}$ ):

с, мкг/мл	0	х	х + 0,03	х + 0,05
I, мкА	2	10	16	20

Найти концентрацию алюминия в растворе по методу добавок.

Ответ: 0,04 мкг/мл.

24. Почему в ААС используют понятие оптической плотности? Какой закон лежит в основе атомной абсорбции?

25. Каков процент пропускания света при оптической плотности 0,5 и 0,01?

## Глава 24

# МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ основан на изучении молекулярных спектров поглощения веществ в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра.

В зависимости от происхождения молекулярных спектров поглощения различают следующие виды молекулярно-абсорбционного анализа:

- 1) абсорбционная молекулярная спектроскопия — поглощение в видимой и УФ-областях;
- 2) абсорбционная молекулярная спектрометрия — поглощение наблюдается в ИК-области спектра.

### 24.1. Происхождение молекулярных спектров поглощения

Молекулы состоят из двух или более атомов, соединенных между собой в определенном порядке химическими связями, образующимися при взаимодействии внешних электронов с ядрами соседних атомов. При этом атомы сближаются так, что их заверненные оболочки перекрываются. Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома: наряду с движением электронов происходит колебательное движение самих атомов молекул и вращение молекулы как целого. В любом стационарном состоянии энергия молекулы  $E_{\text{мол}}$  складывается из энергии электронов  $E_{\text{эл}}$ , колебательной  $E_{\text{кол}}$  и вращательной  $E_{\text{вр}}$  энергий:  $E_{\text{мол}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$ .

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронов, наименьший — энергия вращения молекулы:  $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$ .

Вращение молекул проявляется лишь в газообразном состоянии, в конденсированных состояниях (жидком и твердом) вращение затруднено.

Если излучение определенной волны проходит через вещество, не поглощаясь, то энергетическое состояние молекулы не меняется. Но если излучение поглощается, то молекулы переходят из одного состояния в другое:  $E \rightarrow E_2$ . Запас энергии возрастает на величину:  $\Delta E = h\nu$ . При изменении только энергии вращения молекулы поглощенные лучи имеют длины волн 50—100 тыс. нм, т. е. лежат в глубокой



инфракрасной области спектра (ИК). Этот спектр поглощения называется *вращательным*.

Если изменяется энергия колебания молекул, которая обычно связана с изменением и вращательной энергии, то поглощенные лучи имеют длины волн  $\sim 2500\text{—}800$  нм. Спектр называется *колебательно-вращательным* и приближается к видимой области.

При изменении энергии движения электронов в молекуле возникает электронный спектр в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Чистых электронных спектров нет, так как электронный переход обязательно сопровождается изменением колебательного и вращательного состояний.

Интенсивность поглощения измеряют чаще всего в видимой, УФ- и ближней ИК-областях спектра. Диапазоны длин волн: УФ-область  $200\text{—}400$  нм ( $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$ ); видимая  $400\text{—}760$  нм; ИК  $> 760$  нм, наиболее доступна область  $800\text{—}2500$  нм. В инфракрасной области спектра часто используют другую единицу измерения длины волны — микрометр ( $1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$ ):  $20\,000$  нм или  $20$  мкм. В длинноволновой ИК-спектрометрии длина волны более  $25$  мкм ( $25\text{—}100$  мкм).

Если излучение проходит через вещество, которое его не поглощает, то интенсивность прошедшего пучка света не меняется.

Каждое вещество в какой-то мере обязательно поглощает в одном или нескольких участках спектра. Область спектра, в которой наблюдается поглощение, называется *полосой поглощения*. Положение полосы поглощения определяют длиной волны, соответствующей максимальному поглощению.

В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов, используемых для измерения интенсивности светопоглощения в УФ- и видимой областях спектра, различают фотоэлектроколориметрический и спектрофотометрический методы.

Спектрофотометрия основана на определении интенсивности поглощения анализируемым веществом монохроматического света в УФ- и видимой областях спектра.

Фотоэлектроколориметрия основана на определении интенсивности светопоглощения окрашенными растворами в полосе поглощения видимой области спектра. Этому методу предшествует визуальная оценка интенсивности окраски растворов — колориметрия.

## 24.2. Законы поглощения света

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ является важнейшим методом аналитической химии. Основные преимущества: очень широкая область применения, достаточно высокая чувствительность, аппаратура проста в обращении.

Количественно поглощение излучения системой описывается законами Бугера (1729), Ламберта (1760), Бера (1854) и аддитивности.

Спектрофотометрия и фотоэлектроколориметрия подчиняются одним и тем же законам светопоглощения. Световой поток, проходя через раствор, теряет часть интенсивности, и тем больше, чем выше концентрация раствора и толщина слоя раствора. Этот процесс можно выразить уравнением

$$I_0 = I + I_{\text{п}} + I_{\text{от}} \quad (24.1)$$

где  $I_0$  — интенсивность исходного потока светового излучения;  $I$  — интенсивность прошедшего через раствор света;  $I_{\text{п}}$  — интенсивность поглощенной части света;  $I_{\text{от}}$  — интенсивность отраженной части света.

В практике отраженную часть света не учитывают, используя одни и те же кюветы, считая, что в этих условиях отраженная часть остается постоянной и ею можно пренебречь.

#### 24.2.1. Закон Бугера — Ламберта — Бера

Поглощенную часть светового потока измерить непосредственно трудно, ее определяют опытным путем, измеряя интенсивность прошедшего через раствор света ( $I$ ).

Отношение интенсивности прошедшего через среду излучения ( $I$ ) к интенсивности падающего на поверхность этой среды монохроматического излучения ( $I_0$ ) называется внутренним пропусканием ( $T$ ):

$$T = (I / I_0) \cdot 100 \%. \quad (24.2)$$

*Внутреннее пропускание  $T$  — пропускание анализируемого вещества без учета влияния внешних поверхностей и кюветы. Зависимость между интенсивностью прошедшего через раствор излучения и концентрацией раствора описывается объединенным законом Бугера — Ламберта — Бера: растворы одного и того же вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также прочих равных условиях поглощают одну и ту же часть падающего света.* Математически этот закон выражается уравнением

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (24.3)$$

где  $I$  — интенсивность прошедшего через раствор светового потока;  $I_0$  — интенсивность падающего на раствор света;  $\epsilon$  — молярный показатель поглощения, л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>;  $c$  — молярная концентрация, моль/л;  $l$  — толщина слоя раствора, см.

Логарифмируя уравнение (24.3), получают выражение

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl. \quad (24.4)$$

Логарифм отношения интенсивностей падающего потока излучения и прошедшего через раствор называется *оптической плотностью*.

Оптическая плотность обозначается  $D$  ( $D$  — безразмерная величина):

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (24.5)$$

В зарубежной литературе (и иногда в отечественной) оптическая плотность обозначается символом  $A$  (от лат. *absorptio*).

Объединив уравнения (24.3)—(24.5), получим окончательное математическое выражение закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (24.6)$$

Между оптической плотностью раствора  $D$  и пропусканием  $T$  существует обратная зависимость, вытекающая из уравнений (24.2) и (24.5):

$$D = \frac{1}{T}. \quad (24.7)$$

Закон Бугера — Ламберта — Бера справедлив для монохроматического излучения.

Графически закон выражается градуировочной прямой, проходящей через начало координат:  $D = f(c)$  (рис. 24.1).

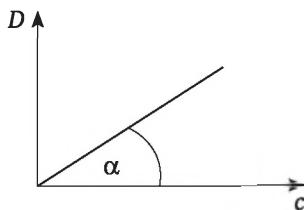


Рис. 24.1. Графическое выражение закона светопоглощения

Тангенс угла прямой линии, выражающей зависимость  $D = f(c)$ , равен величине молярного показателя поглощения ( $\operatorname{tg} \alpha = \varepsilon$ ) при толщине слоя раствора 1 см. С увеличением угла наклона прямой чувствительность метода возрастает.

**Физический смысл величины молярного показателя.** Молярный показатель поглощения представляет собой внутреннюю оптическую плотность вещества с концентрацией 1 моль/л при толщине слоя 1 см.

Молярный показатель поглощения  $\varepsilon$  зависит от природы вещества и длины волны падающего излучения (приложение 3). Значения молярных показателей поглощения различных соединений меняются от долей единицы до 100 000; при высоких значениях молярного показателя  $\varepsilon$  анализируют разбавленные растворы.

Значение молярного показателя поглощения для каждого вещества можно рассчитать из экспериментальных данных.

### Пример

Титан(IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде комплексный ион  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}]$  желтого цвета ( $\lambda = 410 \text{ нм}$ ). При этом оптическая плотность раствора, содержащего 1 мг Ti(IV) в 50 мл, оказалась равной 0,27 (длина кюветы 2 см).

Найдем молярную концентрацию вещества В в растворе, моль/л:

$$c(\text{B}) = m / M \cdot V_{(\text{p})},$$

где  $m$  — масса вещества, г;  $M$  — молярная масса, г/моль;  $V_{(\text{p})}$  — объем раствора, л.

$$c(\text{B}) = 0,001 \text{ (г)} / 47,9 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot 0,05 \text{ (л)} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Используя уравнение (24.6), получаем значение молярного показателя поглощения:

$$\epsilon = D/lc = 0,27 : (2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4}) = 320 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитанное значение молярного показателя поглощения  $\epsilon$  лишь ориентировочное. Для получения более достоверного значения рассчитывают  $\epsilon$  для нескольких растворов с разной концентрацией, усредняют и оценивают погрешность, пользуясь приемами статистической обработки результатов.

**Отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера.** Поведение поглощающих свет веществ подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера лишь при монохроматичности светового потока, отсутствии химических изменений в поглощающей системе и постоянстве коэффициента преломления. При нарушении этих условий молярный показатель изменяется и график зависимости оптической плотности  $D$  от концентрации с искривляется. Если концентрация с уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает — положительные (рис. 24.2).

Причины отклонения от основного закона светопоглощения могут быть кажущимися и истинными. Кажущиеся причины, обусловленные немонохроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют инструментальными, а вызванные химическими взаимодействиями — химическими. Истинные причины связаны с изменением коэффициента преломления.

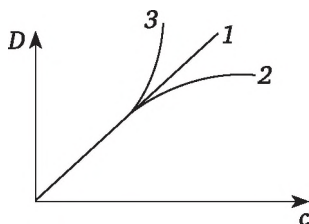
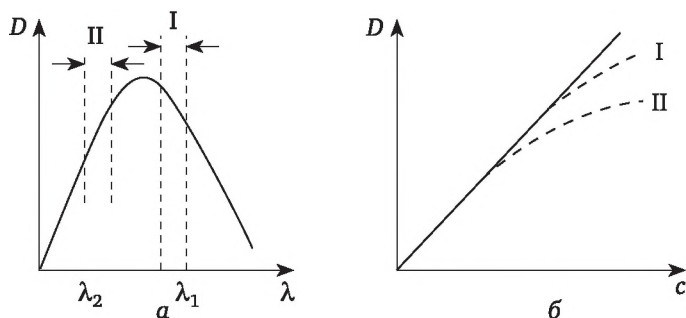


Рис. 24.2. Зависимость оптической плотности от концентрации:

1 — при подчинении системы закону Бугера — Ламберта — Бера;  
2 — при отрицательном отклонении; 3 — при положительном отклонении



**Рис. 24.3. Отрицательные отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера в результате немонохроматичности светового потока:**

*a* — спектр поглощения; *б* — градуировочный график; I — длина волны светового потока  $\lambda_1$  больше максимальной длины волны светопоглощения ( $\lambda_{\max}$ ); II — длина волны  $\lambda_2$  меньше  $\lambda_{\max}$ , область спектра с резким изменением индекса поглощения

Немонохроматичность светового потока обусловлена несовершенством оптических приборов: каждый монохроматор имеет определенную разрешающую силу и выходная щель пропускает излучение в каком-то интервале длин волн. На рис. 24.3, *a* приведен спектр поглощения некоторого вещества с оптической плотностью в максимуме, равной  $D_{\max}$ . Для интервала волн I светового потока измеренное значение  $D$  будет усредненным из всех оптических плотностей в этом интервале и, следовательно,  $D_1 < D_{\max}$ . При увеличении интервала измеренное значение  $D_1$  будет еще меньше. В результате спектр будет смещен в область меньших значений  $D$ . Степень уменьшения  $D$  зависит от значения  $D_{\max}$ . Чем больше концентрация вещества, тем больше разница между максимальным и усредненным значениями и тем заметнее отклонение от  $D_{\max}$  (рис. 24.3, *б*, кривая I).

Отклонение более заметно, если интервал длин волн II приходится на часть спектра с резким изменением  $D$  (см. рис. 24.3, *a*, *б*), из чего следует практический вывод: измерение лучше всего проводить в максимуме светопоглощения.

Химические взаимодействия поглощающего вещества в растворе также являются причиной отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера. Исследуемое вещество может взаимодействовать с растворителем или другими компонентами раствора. В результате появляются поглощающие частицы с другими оптическими свойствами. Отсюда возможны положительные и отрицательные отклонения от основного закона светопоглощения. Например, в растворе хромата калия устанавливается равновесие:



В оптическую плотность этого раствора свой вклад вносит каждая поглощающая форма: непротонированные ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , протонированные ионы  $\text{HCrO}_4^-$  и димеры  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . При разбавлении раствора или изме-

нении pH раствора соотношение форм изменяется, что приводит к изменению вклада каждого вида частиц в общую оптическую плотность.

Истинные ограничения закона светопоглощения связаны с изменением коэффициента преломления среды  $n$  и, следовательно, с изменением скорости света и длины волны. При малых концентрациях изменением  $n$  пренебрегают. При необходимости вводят поправку, умножая значение  $D$  или  $\epsilon$  на отношение  $n/(n^2 + 2)^2$ .

Следует заметить, что зависимость оптической плотности от толщины поглощающего слоя всегда прямолинейна.

Все отклонения от основного закона светопоглощения приводят к тому, что молярный показатель поглощения, рассчитанный по экспериментально найденным значениям оптической плотности, отличается от истинного, не зависящего от условий измерения  $D$ . Молярный показатель поглощения, рассчитанный в конкретных условиях, называют *наблюдаемым* (средним).

При измерении оптической плотности неизбежна некоторая погрешность, зависящая от параметров прибора и области шкалы, в которой производят измерение.

Оптимальная концентрация и толщина слоя анализируемых растворов должны быть выбраны так, чтобы оптическая плотность была в пределах значений 0,2—1,0.

#### 24.2.2. Закон аддитивности

Оптическая плотность — экстенсивное свойство вещества, поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (*закон аддитивности*). Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бутера — Ламберта — Бера и в отсутствии химических взаимодействий между ними. Для смеси  $m$  веществ оптическая плотность при одной и той же длине волны равна

$$D = \epsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \epsilon_m \cdot c_m \cdot l, \quad (24.8)$$

где  $\epsilon_1, c_1$  — молярный показатель поглощения и концентрация первого вещества;  $\epsilon_2, c_2$  — молярный показатель поглощения и концентрация второго вещества;  $l$  — постоянная ширина кюветы (толщина слоя раствора).

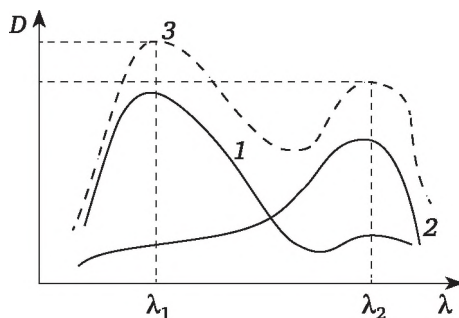


Рис. 24.4. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси:

1 — спектр компонента А; 2 — спектр компонента Б; 3 — суммарный спектр



Уравнение (24.8) является математическим выражением закона аддитивности.

На рис. 24.4 представлены спектры двух веществ и их суммарный спектр.

Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используется в аналитической химии при анализе смеси веществ.

### **24.3. Методы определения концентрации веществ, поглощающих излучение в видимой и УФ-областях спектра**

**Общие правила.** Для получения воспроизводимых результатов при фотометрировании необходимо соблюдать ряд условий:

- измерять оптическую плотность в максимуме поглощения;
- приемник излучения (фотоэлемент) должен обладать высокой чувствительностью к выбранному интервалу длин волн (например, фотоэлемент в области 186—650 нм сурьмяно-цезиевый; 600—1100 нм — кислородно-цезиевый);
- при использовании светофильтров в приборе максимум поглощения раствора должен соответствовать максимуму пропускания светофильтра;
- измерение оптической плотности анализируемого раствора проводится параллельно с измерением оптической плотности «холостой» пробы, т. е. пробы, содержащей все компоненты, кроме определяемого.

Исходя из указанных условий, можно сформулировать следующую последовательность фотометрического определения концентрации веществ.

1. Выбирают фотометрическую форму вещества, т. е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, учитывая значение молярного показателя поглощения и наличие других компонентов в анализируемом объекте.

2. Снимают спектр поглощения и выбирают оптимальную длину волны (максимум поглощения). Если примеси при этой длине волны поглощают, то лучше выбрать другую область спектра.

3. Исследуют влияние посторонних веществ на оптическую плотность.

4. Устанавливают область концентраций, подчиняющуюся закону Бугера — Ламберта — Бера. Для этого готовят серию растворов, содержащих различные количества стандартного раствора определяемого вещества.

Проводят фотометрическую реакцию в каждом растворе (переводят в окрашенное соединение), одновременно готовят «холостой» опыт.

Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,075—0,1, а самой высокой — не более 0,9—1,0. Измеряют оптическую плотность всех растворов



и по полученным данным строят градуировочный график  $D = f(c)$  (см. рис. 24.1). Если график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую линию, то светопоглощение растворов подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера и полученный график можно использовать для определения концентрации вещества в анализируемых растворах.

Для определения концентрации веществ в фотоэлектроколориметрии и спектрофотометрии используют различные методы:

- сравнения;
- измерения молярного показателя поглощения;
- градуировочного графика;
- дифференциальной спектрофотометрии;
- добавок стандарта.

### 24.3.1. Методы анализа единичных проб

**Метод сравнения.** Готовят стандартный раствор определяемого вещества, концентрация которого близка к концентрации исследуемого раствора. Измеряют оптическую плотность стандартного и исследуемого раствора при одних и тех же длине волны и толщине кюветы. Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера (24.6)

$$D_{\text{ст}} = \varepsilon \cdot c_{\text{ст}} \cdot l; \quad D_x = \varepsilon \cdot c_x \cdot l,$$

где  $D_{\text{ст}}$ ,  $c_{\text{ст}}$  — оптическая плотность и концентрация стандартного раствора;  $D_x$ ,  $c_x$  — оптическая плотность и концентрация исследуемого раствора;  $\varepsilon$  и  $l$  — постоянные величины.

Исключив из указанных выражений  $\varepsilon$  и  $l$ , получают уравнение

$$D_{\text{ст}} / D_x = c_{\text{ст}} / c_x. \quad (24.9)$$

Из уравнения (24.9) находят концентрацию исследуемого раствора:

$$c_x = (D_x / D_{\text{ст}}) \cdot c_{\text{ст}} \quad (24.10)$$

Содержание вещества в граммах вычисляют по формуле

$$m = c_x \cdot V_0 \cdot (V_{\text{к}} / V_{\text{а}}), \quad (24.11)$$

где  $c_x$  — концентрация исследуемого раствора, г/мл;  $V_0$  — объем окрашенного раствора, приготовленного для фотометрирования, мл;  $V_{\text{к}}$  — общий объем исследуемого раствора, мл;  $V_{\text{а}}$  — объем исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл.

Этот метод удобен при одиночных анализах, но может использоваться только для веществ, строго подчиняющихся закону Бугера — Ламберта — Бера.

**Определение концентрации веществ в растворе по значению молярного показателя поглощения.** Значения молярных показателей поглощения многих веществ даны в справочниках по аналитической

химии. Зная величину молярного показателя поглощения  $\epsilon$  и определив значение оптической плотности  $D_x$  исследуемого раствора при указанной длине волны, находят значение молярной концентрации  $c_x$  исследуемого вещества (моль/л):

$$c_x = D_x / (\epsilon \cdot l). \quad (24.12)$$

Содержание определяемого вещества (г) находят по формуле

$$m = c_x \cdot M \cdot V_0 \cdot (V_k / V_a), \quad (24.13)$$

где  $c_x$  — концентрация исследуемого раствора, моль/л;  $M$  — молярная масса определяемого вещества (иона), г/моль;  $V_0$  — объем окрашенного раствора, л;  $V_k$  — общий объем исследуемого раствора, мл;  $V_a$  — объем исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл.

Табличные данные показателей поглощения могут быть использованы для приблизительных расчетов, так как молярный показатель поглощения зависит еще от характеристик прибора: ширины щели, отражения света кюветами, рассеяния света и т. д.

Для более точной количественной оценки значение молярного показателя поглощения устанавливают следующим образом.

Готовят стандартный раствор исследуемого вещества  $c_{ст}$  (моль/л) и измеряют значение оптической плотности этого раствора  $D_{ст}$  при определенной длине волны. Значение молярного показателя поглощения  $\epsilon$  вычисляют по уравнению (24.6)

$$\epsilon = D_{ст} / (c_{ст} \cdot l).$$

Этот метод определения концентрации вещества, как и метод сравнения, применим для единичных измерений и веществ, строго подчиняющихся закону Бугера — Ламберта — Бера.

### 24.3.2. Методы градуировочного графика

**Метод градуировочного графика.** Это наиболее распространенный способ определения концентрации веществ в фотометрии. Как было рассмотрено выше (см. п. 24.2.1), функциональная зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией поглощающего излучение вещества  $D = f(c)$  может быть выражена графически. Для этого готовят серию стандартных растворов (6—8 растворов) различной концентрации. При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующим:

- должна охватываться область возможных изменений концентраций исследуемых растворов;
- в интервале выбранных концентраций должен соблюдаться основной закон светопоглощения (закон Бугера — Ламберта — Бера).

У некоторых соединений возможно незначительное отклонение от закона светопоглощения, график будет иметь пологий вид, но угол

наклона должен быть не менее  $15^\circ$ . В таких случаях готовят серию растворов из большего числа концентраций (не менее 10) и таким образом, чтобы они отличались друг от друга не более чем на 10 %.

Чтобы уменьшить ошибку при определении концентрации исследуемого раствора, необходимо уточнить оптимальную длину волны поглощения.

По растворам средних концентраций (растворы № 3, 4) определяют оптимальную длину волны поглощения. С этой целью измеряют оптическую плотность растворов (№ 3, 4) при разных длинах волн таким образом, чтобы длины волн входили в полосу поглощения исследуемого вещества. Например, полоса поглощения иона хрома(III) лежит в области 570—600 нм. Оптическую плотность растворов измеряют при длинах волн: 570, 575, 580, 585, 590, 595, 600 нм. Затем строят график зависимости  $D = f(\lambda)$ : это спектр поглощения хрома(III) (рис. 24.5).

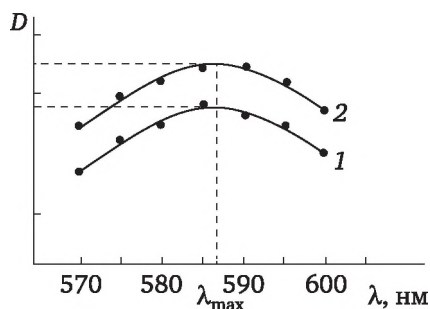


Рис. 24.5. Спектры поглощения хрома(III) при разных концентрациях ( $c$ ):  
 $c_1 (1) < c_2 (2)$

Максимальная длина волны поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) соответствует максимальной оптической плотности исследуемых растворов. В данном примере  $\lambda_{\max} = 587$  нм. Выбрав максимальную длину волны поглощения, измеряют оптическую плотность всей серии стандартных растворов при этой длине волны и строят градуировочный график  $D = f(c)$  (рис. 24.6).

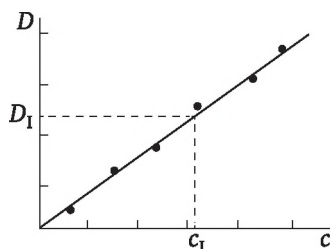


Рис. 24.6. Градуировочный график для определения концентрации вещества в фотоколориметрии:

$D_x$  — оптическая плотность анализируемого раствора;  
 $c_x$  — концентрация определяемого компонента

Если поглощение исследуемого вещества подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера, то график имеет вид прямой. Если график отклоняется от прямой линии, то необходимо приготовить серию стандартных растворов из большего количества концентраций и повторить измерение оптической плотности.

На градуировочном графике указывают: длину волны ( $\lambda$ , нм), размер кюветы ( $l$ , см), марку прибора и дату измерений.

Градуировочный график можно использовать длительное время, предварительно проверяя оптическую плотность стандартных растворов средней концентрации (№ 3, 4). В случае отклонения оптической плотности от ранее полученных при построении графика данных проводят измерение оптической плотности всей серии стандартных растворов и строят новый градуировочный график.

Для определения концентрации исследуемых растворов измеряют их оптическую плотность при тех же условиях ( $\lambda$ ,  $l$ , тот же прибор) и, пользуясь градуировочным графиком (см. рис. 24.6), находят концентрацию исследуемых растворов.

**Метод добавок.** Сущность метода добавок стандарта: сначала измеряют оптическую плотность  $D_1$  анализируемого раствора с неизвестной концентрацией  $c_x$ , а затем в тех же условиях оптическую плотность  $D_2$  анализируемого раствора с добавкой точно известного количества определяемого вещества  $c_1$ . Во втором растворе концентрация определяемого вещества равна ( $c_x + c_1$ ), а оптическая плотность этого раствора  $D_2$  складывается из оптической плотности анализируемого раствора  $D_1$  и оптической плотности добавки, равной  $\epsilon \cdot c_1 \cdot l$ , в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера. Поскольку измерения проводились при одних и тех же длинах волн в одной и той же кювете, то концентрацию анализируемого раствора рассчитывают по уравнению

$$c_x = \frac{D_1}{(D_2 - D_1)} \cdot c_1, \quad (24.14)$$

где  $D_1$  — оптическая плотность анализируемого раствора;  $D_2$  — оптическая плотность анализируемого раствора с добавлением стандарта;  $c_1$  — концентрация добавок стандарта.

**Градуировочный график в методе добавок.** По оси абсцисс откладываются значения концентраций добавленного стандартного раствора. Для построения графика готовят два или три раствора с различной добавкой стандарта ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора без добавок стандарта  $D_x$ , затем с добавкой:  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ . По оси ординат откладывают значение оптической плотности:  $D_x$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  (рис. 24.7).

График проводят через точки пересечения:  $D_1 — c_1$ ;  $D_2 — c_2$ ;  $D_3 — c_3$ , и через точку  $D_x$  по оси ординат, продолжая ее до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый отрезок на оси абсцисс является определяемой концентрацией  $c_x$ .

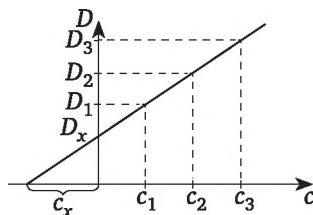


Рис. 24.7. Градуировочный график метода добавок стандарта в спектрофотометрии

Для уменьшения погрешности очень важно правильно выбрать количество добавки: погрешность будет наименьшей, если первая добавка близка к определяемой концентрации, вторая — в два раза больше первой, третья — в три раза больше первой.

Метод добавок широко используют при определении веществ в многокомпонентном растворе (почвенная вытяжка, вытяжка растений). При измерении методом добавок стандарта все растворы содержат одинаковое количество примесей, что уменьшает степень влияния их на светопоглощение определяемого вещества.

### 24.3.3. Дифференциальная спектрофотометрия

Дифференциальный фотометрический анализ основан на измерении оптической плотности анализируемого раствора  $D_x$  по отношению к раствору сравнения  $c_0$ , содержащему то же определяемое вещество, что и анализируемый раствор, но с меньшей концентрацией ( $c_0 < c_x$ ). В этом случае измеряемая относительная оптическая плотность равна разности оптической плотности анализируемого раствора  $D_x$  и оптической плотности  $D_0$  раствора сравнения.

Этот метод используют при анализе концентрированных растворов.

Применение раствора сравнения позволяет уменьшить измеряемую относительную оптическую плотность  $D_x$  анализируемого раствора, расширить протяженность шкалы светопропускания и снизить ошибку определений.

Сущность метода: готовят серию стандартных растворов анализируемого вещества ( $c_0, c_1, c_2, \dots, c_i$ ). В обе кюветы помещают стандартный раствор с концентрацией  $c_0$ , относительно которого будут проводить последующие измерения, и устанавливают шкалу оптической плотности на «0» при выбранной длине волны. Затем во второй кювете заменяют раствор сравнения на стандартный раствор ( $c_1, c_2, \dots, c_i$ ) и измеряют оптическую плотность всей серии стандартных растворов относительно раствора сравнения  $c_0$ . После этого измеряют оптическую плотность анализируемого раствора относительно раствора сравнения с концентрацией  $c_0$ .

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят расчетным способом или по градуировочному графику.

Расчетный способ может быть использован при подчинении светопоглощения закону Бугера — Ламберта — Бера. В соответствии с этим законом оптическая плотность анализируемого раствора  $D_x$  будет равна

$$D_x = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x - c_0). \quad (24.15)$$

Преобразуем это выражение для расчета концентрации  $c_x$ :

$$c_x = c_0 + D_x \frac{1}{\varepsilon \cdot l}, \quad (24.16)$$

где  $\varepsilon$  — молярный показатель поглощения определяемого вещества;  
 $l$  — толщина слоя раствора, см.

В уравнении (24.16) множитель  $1/(\varepsilon \cdot l)$  является фактором пересчета  $F$

$$F = 1/(\varepsilon \cdot l).$$

Следовательно, уравнение (24.16) можно представить в виде:

$$c_x = c_0 + D_x \cdot F. \quad (24.17)$$

Это уравнение используют для расчета концентрации анализируемого раствора.

Фактор пересчета  $F$  находят по уравнению

$$F = (c_i - c_0) / D_i, \quad (24.18)$$

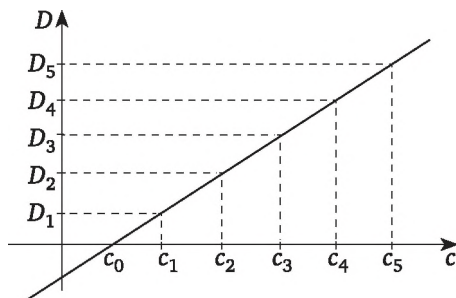
где  $c_i$  — концентрация стандартных растворов ( $c_1, \dots, c_i$ );  $D_i$  — оптическая плотность стандартных растворов ( $D_1, D_2, \dots, D_i$ );  $c_0$  — концентрация раствора сравнения.

Рассчитывают среднее значение фактора пересчета:

$$F = \frac{1}{n} \sum (c_i - c_0) / D_i, \quad (24.19)$$

где  $n$  — число измеренных стандартных растворов относительно  $c_0$ .

**Способ градуировочного графика в дифференциальной спектрофотометрии.** По оси абсцисс откладывают значения концентраций стандартных растворов ( $c_0 — c_i$ ), по оси ординат — значения оптической плотности стандартных растворов относительно раствора сравнения ( $D_1 — D_i$ ) (рис. 24.8).



**Рис. 24.8. Градуировочный график в методе дифференциальной спектрофотометрии**

По этому графику, зная оптическую плотность анализируемого раствора  $D_x$ , находят концентрацию  $c_x$  определяемого вещества.

#### 24.3.4. Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование является косвенным методом определения концентрации веществ в спектрофотометрии и фотоэлектродиметрии. В ходе фотометрического титрования изменяющимся параметром является оптическая плотность титруемого вещества или титранта (или обоих). Титруемый раствор в кювете помещают на пути светового потока, добавляют титрант порциями при перемешивании и измеряют оптическую плотность после каждого добавления.

В спектрофотометрическом титровании кривые титрования принято строить в координатах: «оптическая плотность  $D$  — объем титранта  $V_T$ » (рис. 24.9).

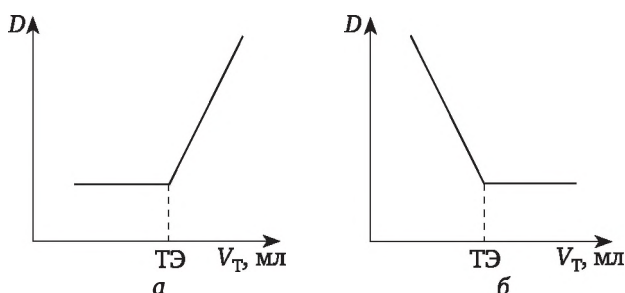


Рис. 24.9. Виды кривых фотометрического титрования:

а — излучение поглощает титрант; б — падающий свет поглощает титруемое вещество; ТЭ — точка эквивалентности;  $V_T$  — объем прибавленного титранта

Вблизи конечной точки титрования наблюдается некоторое искривление кривых титрования. Для нахождения конечной точки титрования проводят экстраполяции прямолинейных участков кривых до их пересечения и опускают перпендикуляр на ось абсцисс.

Концентрацию определяемого вещества  $c_x$  рассчитывают по уравнению титриметрии:

$$c_x V_x = c_T V_T \quad (24.20)$$

где  $c_x$  — концентрация определяемого вещества, моль/л;  $V_x$  — объем анализируемого раствора, взятого для титрования, мл;  $c_T$  — концентрация титранта, моль/л;  $V_T$  — объем титранта, израсходованного на титрование, мл.

Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с прямым фотометрированием, позволяет использовать реакции с не очень высокими константами равновесия при температуре титрования и малостойкими продуктами реакции, проводить определение при длине волны, при которой поглощают и другие компоненты раствора.



Одно из важных достоинств метода фотометрического титрования — возможность автоматизации.

### Пример

При фотометрическом титровании раствора соли Fe(II) в присутствии салициловой кислоты 0,1 н. раствором комплексона III при pH 2,4 были получены следующие данные ( $\lambda = 525$  нм):

$V_T$ , мл	0	2	4	6	8
$D$	0,71	0,45	0,19	0,05	0

Рассчитать концентрацию Fe(III) в растворе, если для титрования было взято 2 мл анализируемого раствора.

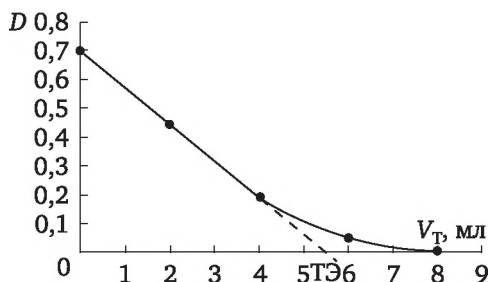


Рис. 24.10. Реальная кривая фотометрического титрования и определение точки эквивалентности

*Решение.* Строим кривую фотометрического титрования (рис. 24.10).

Находим точку эквивалентности (ТЭ) и объем титранта, израсходованный на титрование:  $V_T(\text{ТЭ}) = 5,5$  мл.

Рассчитываем концентрацию Fe(III) в анализируемом растворе по уравнению (24.20):  $c(\text{Fe}) = (0,1 \cdot 5,5) : 2 = 0,2750$  моль/л.

*Ответ:* концентрация Fe(III) в анализируемом растворе 0,2750 М.

### 24.3.5. Источники ошибок при фотометрировании

Ранее (см. п. 24.2.1) рассматривались факторы, вызывающие неподчинение светопоглощения закону Бугера — Ламберта — Бера. При выполнении фотометрирования источником ошибок могут быть:

- сильно разбавленные растворы ( $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  моль/л);
- опалесцирующие и флуоресцирующие растворы, так как они не подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера;
- мешающие компоненты (например, хлорид-ионы, фосфат-ионы уменьшают окраску тиоцианатных комплексов железа(III));
- неустойчивые во времени окрашенные комплексы;
- выделение пузырьков газа;
- изменение температуры в ходе анализа;
- изменение порядка приливания реагентов, их концентрации, чистоты и количества.

Следовательно, чтобы уменьшить погрешность анализа при фотометрировании, необходимо соблюдать ряд условий.

1. Интенсивность окраски исследуемых растворов должна быть пропорциональна концентрации раствора.
2. Окрашенные комплексы должны быть достаточно устойчивы во времени (не менее 4—5 ч).
3. Колебания температуры в лаборатории допустимы в пределах 5—10 °С (оптимальная температура 22—25 °С).
4. Мешающие определению ионы должны быть предварительно удалены из исследуемого раствора или связаны в бесцветные прочные комплексы.
5. Реактивы, используемые для приготовления исследуемых растворов, должны быть марки «х. ч.».
6. Оптическая плотность исследуемых растворов должна быть в пределах 0,1—1,0.
7. «Холостой» раствор, по которому прибор настраивают на «0» по шкале оптической плотности, должен содержать все реактивы, используемые для приготовления исследуемых растворов, кроме определяемого вещества.
8. Измерения необходимо проводить на одном и том же приборе, прошедшем поверку в лаборатории стандартизации и метрологии.

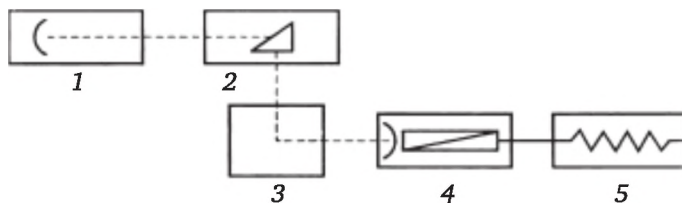
## 24.4. Аппаратура фотометрии

### 24.4.1. Общая характеристика

В молекулярно-абсорбционном спектральном анализе измерения оптической плотности растворов осуществляют с помощью спектрофотометров (СФ) и фотоэлектроколориметров (КФК). Наиболее широко используют спектрофотометры СФ-39, СФ-46, СФ-56, СФ-103 и др.

Спектрофотометры СФ-46, СФ-56 снабжены микропроцессорами для обработки получаемых результатов. Спектрофотометр СФ-103 комплектуется автоматическим программно-управляемым блоком, данные калибровки автоматически заносятся в память прибора, возможно подключение компьютера.

Основные блоки спектрофотометра представлены схематически на рисунке 24.11.



**Рис. 24.11. Основные блоки спектрофотометра:**

- 1 — источник излучения; 2 — монохроматор;  
3 — кюветное отделение; 4 — приемник прошедшего излучения;  
5 — регистратор (гальванометр, самописец)

Свет от источника излучения 1 попадает в монохроматор 2, монохроматический поток света затем, проходя кювету с образцом 3, попадает в фотоэлемент.

В качестве источника излучения в ультрафиолетовой области спектра чаще всего служит дейтериевая лампа (диапазон длин волн 190—350 нм), а в видимой области спектра — лампа накаливания (вольфрамовая, галогеновая, диапазон длин волн 340—1100 нм).

Монохроматор предназначен для разложения сплошного излучения, идущего от источника, на монохроматические пучки. Использование монохроматического излучения дает возможность выбрать участок спектра, где светопоглощение системы мало зависит от колебаний pH, солевого состава и других факторов, что позволяет проводить измерения в присутствии посторонних веществ, поглощающих свет в областях спектра, близких к максимуму поглощения определяемого компонента. Применение монохроматического излучения повышает селективность абсорбционных фотометрических определений. Фотоэлементы могут обеспечить регистрацию излучения в пределах от ближней ультрафиолетовой области спектра до ближней инфракрасной области.

Наиболее распространены два основных типа фотоэлемента: эмиссионные (с внешним фотоэффектом) и вентильные (с запирающим слоем). В спектрофотометрах для видимой и УФ-областей широко используют фотоэлементы с внешним фотоэффектом, или фотоумножители (ФЭУ). Они легко выходят из строя под действием внешнего излучения, поэтому их можно использовать для измерения излучения низкой интенсивности. Важнейшие характеристики фотоэлементов перечислены ниже.

1. Пропорциональность фототока освещенности.
2. Интегральная чувствительность, характеризующая способность фотоэлемента давать во внешней цепи ток той или иной силы при определенном постоянном освещении.
3. Спектральная чувствительность, характеризующая избирательную чувствительность фотоэлементов к лучам света с различной длиной волны.
4. Устойчивость работы во времени (с течением времени фотоэлемент «стареет», т. е. снижается его чувствительность).

Температурный коэффициент фотоэлемента выражает зависимость величины фототока от температуры: чем меньше коэффициент, тем меньше зависимость от температуры.

В УФ-области спектра наиболее часто используют сурьмяно-цезиевые фотоэлементы. В видимой области спектра имеют максимум чувствительности кислородно-цезиевые (600—1100 нм), селеновые (400—750 нм).

#### **24.4.2. Правила работы на спектрофотометре «UNICO 1201» («ЮНИКО»)**

Спектрофотометр «UNICO 1201» относится к однолучевым приборам и предназначен для измерения внутреннего пропускания падающего излучения ( $T$ ), оптической плотности ( $D$ ) и концентрации ( $c$ ) жидких проб молекулярно-абсорбционным спектральным анализом

Основные технические данные:

- спектральный диапазон: 325—1000 нм;
- источник излучения — галогенная лампа;
- приемник излучения — фотодиод;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн — интервал 5 нм;
- диапазон измерений: внутреннее пропускание ( $T$ , %) 1,0—100,0; оптическая плотность ( $D$ ) 0,0—2,0;
- индикатор — алфавитно-цифровой,  $\pm 1$  %.

Устройство и принцип работы спектрофотометра «UNICO 1201» описаны ниже.

Органы оперативного управления спектрофотометра показаны на рис. 24.12 (задняя панель) и 24.13 (общий вид прибора).

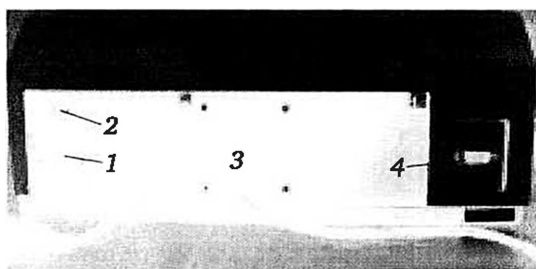


Рис. 24.12. Задняя панель спектрофотометра «UNICO 1201» («ЮНИКО»):

- 1 — гнездо для подключения сетевого шнура; 2 — сетевой выключатель;  
3 — люк для доступа к лампе осветителя (источник излучения); 4 — разъем последовательного порта для подключения персонального компьютера, принтера

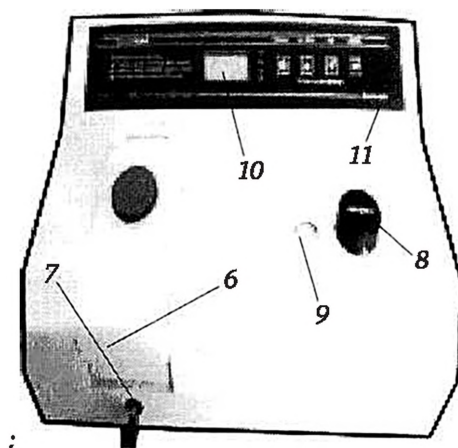


Рис. 24.13. Общий вид спектрофотометра «UNICO 1201» («ЮНИКО»):

- 5 — кюветодержатель (не показан на рисунке); 6 — крышка кюветного отделения; 7 — ручка для перемещения кюветодержателя; 8 — переключатель длин волн; 9 — смотровое окошко для длин волн; 10 — цифровой индикатор;  
11 — панель управления

На задней панели спектрофотометра (см. рис. 24.12) находятся: выключатель, гнездо для подключения к сети, разъем для подключения к компьютеру.

На рис. 24.14 изображен узел установки длин волн (8, 9).

Вращая переключатель «WAVELENGTH» 8 в сторону увеличения длин волн, считывают значение длины волны  $\lambda$  в смотровом окошке 9 (нм — нанометры).

Панель управления спектрофотометра показана на рис. 24.15.

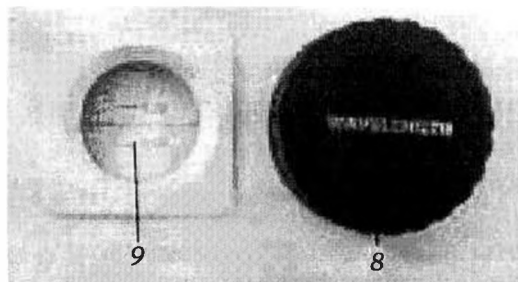


Рис. 24.14. Узел установки длины волны

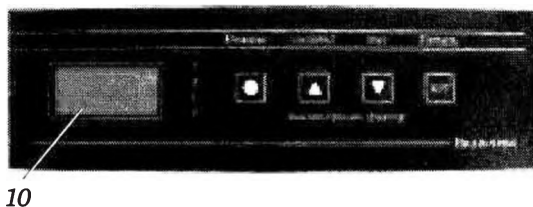


Рис. 24.15. Панель управления спектрофотометра «UNICO 1201»

Режимы работы спектрофотометра (см. надписи):

- Т — измерение внутреннего пропускания  $T$ , %;
- А — измерение оптической плотности  $D$ ;
- С — измерение концентрации определяемого компонента в анализируемом растворе;
- F — специальный режим для измерения значения концентрации анализируемых проб с использованием предварительно рассчитанного коэффициента для перерасчета  $F$  (коэффициент факторизации).

При включении выбранного режима у надписи загорается светодиод (красный).


**Назначение кнопок**




— Режим: производит переключение режимов работы (Т, А, С, F).



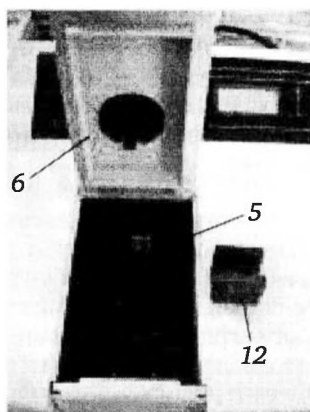
— OA/100 % Т: устанавливает «нуль» по раствору сравнения (растворитель, «холостая» проба), световой поток проходит через кювету с раствором сравнения.

 — 0 % T: устанавливает «нулевой отсчет» по заглушке (черная кювета), световой поток не проходит через кюветное отделение.

 — Печать: осуществляет отправку на принтер результатов измерений при массовых анализах; инициирует установку связи с персональным компьютером при наличии программного обеспечения.

**Порядок работы** включает: подготовку кювет, подготовку к работе спектрофотометра и измерение оптической плотности анализируемого раствора.

**Подготовка кювет** (на рис. 24.16 изображены кюветное отделение и кювета-заглушка).



**Рис. 24.16. Кюветное отделение и кювета-заглушка:**  
5 — кюветное отделение; 6 — крышка кюветного отделения;  
12 — кювета-заглушка

- Для измерений оптической плотности растворов подбирают одинаковые кюветы (высота, рабочая толщина слоя раствора  $l$ ).
- Кюветы необходимо тщательно вымыть, промыть дистиллированной водой и спиртом.
- Раствор наливают в кюветы до метки на боковой стенке кюветы. С наружной стороны кювету осушают от капель жидкости кусочком фильтровальной бумаги.
- При наполнении кюветы раствором и установке ее в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхности кюветы, т. е. стенок кювет, через которые проходит световой поток. Кювету берут двумя пальцами за непрозрачные боковые стенки (узкие)!
- Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к искажению результатов измерений.
- Наполненные растворами кюветы следует закрыть крышками.
- При установке кювет в ячейки кюветодержателя нельзя наклонять их; кюветы устанавливают на одинаковом расстоянии от источника излучения.




### Подготовка к работе спектрофотометра

- Проверяют заземление прибора.
- Включают сетевой шнур в гнездо 1 на задней панели, затем в сеть. На задней панели нажимают клавишу 2 (I/O) — загорятся на панели управления светодиоды (красным). Дают прогреться прибору 15 минут.

- Устанавливают в последнюю ячейку кюветодержателя кювету-заглушку (черную кювету). Ручкой 7 подводят кювету-заглушку в рабочую зону (в световой поток) — ручку выдвинуть до упора. Закрывают крышку кюветного отделения.

- Выбирают режим работы Т, нажимая кнопку «Режим» до тех пор, пока не загорится светодиод (красный) у надписи Т.

- Кнопкой  0 % Т, нажимая ее, устанавливают «0 %Т»: на индикаторе 10 появится значение пропускания  $0,0 \pm 0,1$  Т. Если значение Т больше 0,1 %, необходимо повторить установку нуля.

- После установки нулевого отсчета кювету-заглушку удаляют.

**Внимание!** Установку нуля следует повторять в процессе измерений 2—3 раза в течение 1 ч.

### Измерение оптической плотности анализируемого раствора


- Устанавливают требуемую длину волны, поворачивая ручку 8 («WAVELENGTH») по часовой стрелке в сторону увеличения длин волн (нм).

- Выбирают режим работы А, нажимая кнопку «Режим», пока не загорится светодиод у надписи А.

- Наполняют чистую кювету раствором сравнения («холостая» проба) и устанавливают ее в первую ячейку кюветодержателя.

- Наполняют чистую кювету исследуемым раствором и устанавливают ее во вторую ячейку кюветодержателя. Закрывают крышку кюветного отделения 6.

- Ручкой для перемещения кюветодержателя 7 подводят кювету с раствором сравнения в рабочую зону (в световой поток). *Вдвинуть ручку до упора.*

- Кнопкой  (0А/100 % Т) устанавливают на нуль оптическую плотность: на индикаторе 10 появится сначала надпись «BLA», затем нулевой отсчет оптической плотности 0,000 А. Если значение будет отличаться от «0», повторяют установку еще раз, проверив чистоту кюветы.

- Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя 7 подводят в световой поток кювету с анализируемым раствором. *Ручку выдвинуть до половины (до щелчка):* на цифровом индикаторе появится значение оптической плотности (больше «0»).

- Повторяют измерения 2—3 раза, записывая значение оптической плотности анализируемого раствора при повторных измерениях.



### 24.4.3. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3

В анализе сельскохозяйственных объектов широко используются фотоэлектрические колориметры.

Фотометры серии КФК-3; КФК-3-01 укомплектованы микропроцессорной системой, монохроматором. Спектральный диапазон работы фотометра от 315 до 990 нм. Спектральный интервал, выделяемый монохроматором, не более 7 нм.

Источник излучения — лампа галогенная КГМ 12-10, приемник излучения — фотоэлемент (фотодиод ФД-5.288Б) Фотометр КФК-3 (рис. 24.17) выполнен в виде одного блока. На металлическом основании 3 закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом 1. Кюветное отделение закрывается съемной крышкой 4.

Ручка 2 (см. рис. 24.17) служит для поворота дифракционной решетки монохроматора через синусный механизм и установки длины волны в нанометрах. Установку длин волн необходимо выполнять подводкой со стороны коротких волн к более длинным. Если при установке значение длины волны превзошло требуемое, следует вновь вернуться на 20—30 нм к более коротким волнам и повторно привести к требуемому значению длины волн.

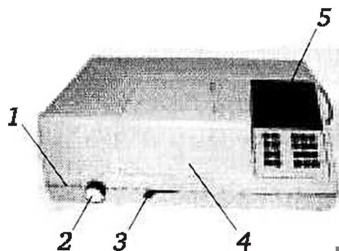


Рис. 24.17. Общий вид фотометра КФК-3:

- 1 — блок монохроматора; 2 — ручка установки длины волны;  
3 — ручка перемещения кювет; 4 — крышка кюветного отделения;  
5 — панель управления

Кюветное отделение с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора. В правой части его размещено фотометрическое устройство. В фотометрическое устройство входят фотодиод и усилитель постоянного тока. Усилитель постоянного тока устанавливается в фотометр через разъем.

Чувствительность фотометра в ультрафиолетовой области спектра — наименьшая, поэтому для получения надежных результатов измерения в области спектра 315—350 нм, рекомендуется оптическую плотность раствора образца выбирать не более единицы.

В кюветодержатель устанавливают кюветы с растворителем (контрольной системой) и исследуемым раствором, а затем помещают в кюветное отделение. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхности (ниже уровня жид-

кости в кювете). Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений.

Жидкость наливается в кюветы до метки на боковой стенке кюветы. Жидкость в ограниченном объеме кюветы в некоторых случаях образует мениск. По капиллярам, в особенности по углам кюветы, жидкость поднимается на высоту до 6 мм. Если уровень жидкости превышает метку на боковой стенке кюветы, то наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы.

Не следует наклонять кювету с жидкостью при установке в кюветодержатель. Кюветы закрывают крышками.

Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны. Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки 3 (см. рис. 24.17) до упора влево или вправо.

При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с холостой пробой, при установке рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. При открытой крышке кюветного отделения шторка перекрывает световой пучок.

**Подготовка фотометра КФК-3 к работе.** Подсоединяют фотометр к сети 220 В, 50/60 Гц и включают тумблер «Сеть». Нажимают клавишу «ПУСК», на цифровом табло появляются символ «Г», соответствующее ему значение и величина длины волны.

Фотометр выдерживают во включенном состоянии 30 мин при открытой крышке. Производят измерения и учет нулевого отсчета при открытой крышке кюветного отделения. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение  $n$ , слева «0». Значение  $n$  должно быть не менее 0,005 и не более 0,200.

Если отсчет  $n$  не укладывается в указанные пределы, следует добиться нужного значения с помощью резистора «УСТ. О.» Установку нуля производят при нажатии клавиши «НУЛЬ».

**Порядок измерений. 1. Измерение оптической плотности ( $D$ ).**

1.1. Устанавливают в кюветное отделение кюветы с холостой пробой, по отношению к которой производится измерение, и исследуемой системой. Кювету с холостой пробой устанавливают в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором — в ближнее. Закрывают крышку кюветного отделения.

В световой пучок переводят кювету с холостой пробой.

**Примечание.** Если измерение производится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветодержателя должно быть свободным.

1.2. Рукояткой установки длины волны устанавливают длину волны, на которой производятся измерения (высветится на верхнем цифровом табло).

1.3. Нажимают клавишу «Г» при закрытой крышке кюветного отделения. На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Затем нажимают клавишу «Е» — слева от мигающей запятой высветится символ «Е», а справа от мигающей запятой — «0,000 + 0,002», означающие, что начальный отсчет оптической плотности (0,000) установлен на фотометре правильно. Если отсчет установился с большим отклонением, повторно нажимают на клавиши «Г», «Е», соблюдая паузу 3—5 с.

Открывают крышку кюветного отделения и, нажав клавишу «НУЛЬ», проверяют установку нулевого отсчета. Затем закрывают крышку, нажимают клавишу «Е», измеряя оптическую плотность холостой пробы.

1.4. Устанавливают рукоятку 4 вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

1.5. Повторяют операции 1.1—1.4 три раза и вычисляют среднее арифметическое значение измеряемой величины.

1.6. Чтобы построить спектр поглощения  $D = f(\lambda)$  образца, измерения проводят по методике п. 1.1—1.4 при разных длинах волн (см. п. 24.3.2).

**2. Определение концентрации вещества в анализируемом растворе.** Для определения концентрации вещества в растворе необходимо предварительно выполнить ряд подготовительных операций в следующей последовательности:

- выбрать длину волны;
- выбрать кюветы;
- построить градуировочный график для данного вещества и определить коэффициент факторизации  $F$ ;
- ввести коэффициент  $F$  в память вычислительного блока;
- измерить концентрацию вещества.

2.1. *Выбор длины волны.* Для достижения наименьшей погрешности в определении концентрации следует правильно выбрать длину волны, на которой будет выполняться измерение. Для этого по спектру поглощения выбирают такой участок, на котором оптическая плотность имеет максимальную величину. Длина волны, соответствующая этому участку, используется для измерения оптической плотности анализируемой пробы.

2.2. *Выбор кюветы.* Относительная погрешность измерения оптической плотности раствора достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора ширины кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности, например в пределах от 0,3 до 0,6.

2.3. *Построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации.* Для построения градуировочного графика сна-

чала нужно приготовить серию стандартных растворов определяемого вещества, охватывающих область возможных изменений концентрации этого вещества в исследуемом растворе.

Измеряют оптическую плотность всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной — соответствующие им значения оптической плотности. Градуировочная зависимость оптической плотности от концентрации должна иметь вид прямой линии.

Для расчета по графику коэффициента факторизации  $F$  снимают значение концентрации  $c$  в средней части графика и соответствующую этой концентрации оптическую плотность  $D$ :

$$F = \frac{c}{D}. \quad (24.21)$$

Если при построении градуировочного графика будет установлено, что зависимость между оптической плотностью и концентрацией нелинейная, коэффициент факторизации  $F$  определять не требуется. Определение концентрации в этом случае следует проводить по градуировочному графику.

**2.4. Введение коэффициента факторизации  $F$  в память вычисляемого блока.** Нажимают клавишу «F» на цифровом табло — слева от мигающей запятой высветится символ «F». Набирают с помощью клавиатуры значение коэффициента  $F$ . На цифровом табло справа от мигающей запятой высветится набранное значение коэффициента. Фотометр для измерения концентрации подготовлен.

## **24.5. Лабораторные работы в спектрофотометрии и фотоколориметрии**

Спектрофотометрия и фотоколориметрия широко применяются в анализе почв, удобрений, растений на содержание гумуса, фосфатов, нитратов, микроэлементов, остатков пестицидов.

### **Работа 24.5.1. Определение содержания меди(II) в растворе по значению молярного показателя поглощения**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения. 1.1. Задачи работы.** Изучить методику определения молярного показателя поглощения. Приобрести навыки работы на фотоколориметре. Определить содержание меди в растворе по значению молярного показателя поглощения.

**1.2. Сущность метода.** Определение меди основано на реакции образования тетрааммиаката меди сине-фиолетового цвета:



и последующем измерении оптической плотности на фотоколориметре (КФК-3, КФК-2 и др.).

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* фотоколориметр (КФК-2, КФК-3); кюветы шириной 1 см, 2 шт.; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 6 шт.; мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>; раствор аммиака (1 : 3); серная кислота плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>; дистиллированная вода; стакан для слива (кристаллизатор); сульфат меди (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O).

2. *Подготовка к выполнению анализа.* 2.1. *Подготовка посуды.* Всю требуемую посуду тщательно моют, ополаскивают дистиллированной водой, кюветы сушат снаружи фильтровальной бумагой.

2.2. *Подготовка прибора к работе.* Изучают устройство прибора и правила работы. Включают прибор в сеть.

2.3. *Приготовление стандартного раствора сульфата меди* ( $T_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> по иону меди). Навеску сульфата меди CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (свежеперекристаллизованного) массой 0,3937 г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Затем в колбу приливают 40 мл дистиллированной воды, растворяют соль и добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>). Раствор доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг иона Cu(II).

2.4. *Приготовление раствора аммиаката меди.* В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора сульфата меди, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1 : 3), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (в двух повторностях).

2.5. *Расчет концентрации меди в растворе аммиаката меди* (моль/л). Уточняют титр меди в стандартном растворе (см. п. 2.3), если навеска отличалась от расчетной. Находят молярную концентрацию раствора сульфата меди:

$$c_{(\text{CuSO}_4)} = \frac{T_{\text{ст}} \cdot 1000}{M},$$

где  $M$  — молярная масса иона меди(II), г/моль.

Рассчитывают концентрацию меди в растворе аммиаката меди  $c_{\text{ам}}$ :

$$c_{\text{ам}} = \frac{c_{(\text{CuSO}_4)} \cdot V_{(\text{CuSO}_4)}}{V_{\text{общ}}},$$

где  $c_{(\text{CuSO}_4)}$  — концентрация стандартного раствора сульфата меди, моль/л;  $V_{(\text{CuSO}_4)}$  — объем стандартного раствора сульфата меди, взятого для приготовления аммиаката меди, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{общ}}$  — общий объем раствора аммиаката меди.

2.6. *Приготовление холостой пробы.* В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> приливают 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1 : 3), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. *Выполнение анализа.* 3.1. *Загрузка раствора аммиаката меди и холостой пробы в кюветы.* В одну кювету наливают «холостую»

пробу до метки, в другую — раствор аммиаката меди (предварительно кюветы ополаскивают соответствующими растворами).

3.2. *Отсчет оптической плотности раствора аммиаката меди при разных длинах волн.*

*Длина волны  $\lambda = 590$  нм.*

Устанавливают кюветы в кюветное отделение. Выводят на цифровое табло длину волны 590 нм. Измеряют оптическую плотность каждого раствора дважды, меняя при этом раствор в кювете. Данные заносят в табл. 1.

*Длина волны  $\lambda = 625$  нм.*

Устанавливают длину волны 625 нм и измеряют оптическую плотность каждого раствора дважды. Данные заносят в табл. 1.

*Длина волны  $\lambda = 650$  нм.*

Выводят на цифровое табло  $\lambda = 650$  нм и измеряют оптическую плотность фотометрируемых растворов. Данные заносят в табл. 1.

Таблица 1

Оптическая плотность раствора аммиаката меди при разных длинах волн

Фотометрируемый раствор	Оптическая плотность $D$								
	$\lambda = 590$ нм			$\lambda = 625$ нм			$\lambda = 650$ нм		
	1	2	ср.	1	2	ср.	1	2	ср.
1									
2									

3.3. *Расчет значений молярного показателя поглощения аммиаката меди при разных длинах волн.* Молярный показатель поглощения  $\epsilon$  рассчитывают по уравнению (24.6):

$$D_{\lambda} = \epsilon \cdot c_{\text{ам}} \cdot l,$$

где  $D_{\lambda}$  — оптическая плотность раствора аммиаката при соответствующей длине волны ( $D_{590}$ ,  $D_{625}$ ,  $D_{650}$ );  $c_{\text{ам}}$  — концентрация раствора аммиаката, моль/л;  $l$  — толщина слоя раствора (кюветы), см.

Рассчитав значения молярных показателей при длинах волн 590, 625 и 650 нм, выбирают максимальную длину волны поглощения — ей соответствует максимальное значение молярного показателя поглощения.

3.4. *Измерение оптической плотности исследуемого раствора.* В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вводят определенный объем исследуемого раствора и добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1 : 3). Затем доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Устанавливают длину волны, соответствующую максимальному значению молярного показателя поглощения. Измеряют оптическую плотность окрашенного исследуемого раствора, используя ту же «холостую» пробу и те же кюветы. Измерения повторяют 2—3 раза. Результаты измерений заносят в табл. 2.



Таблица 2

**Экспериментальные данные анализа исследуемого раствора**

Исследуемый раствор		Длина волны $\lambda$ , нм	Молярный показатель поглощения $\epsilon_\lambda$	Оптическая плотность $D$		
№ п/п	$V_{\text{общ}}$			1	2	ср.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации меди в исследуемом растворе:*

$$c_x = \frac{D_x}{\epsilon_\lambda \cdot l},$$

где  $c_x$  — концентрация исследуемого раствора меди(II), моль/л;  $D_x$  — оптическая плотность исследуемого раствора при выбранной длине волны;  $\epsilon_\lambda$  — молярный показатель поглощения при максимальной длине волны;  $l$  — толщина слоя, см.

4.2. *Расчет массы иона меди(II) в растворе ( $m_{\text{оп}}$ ):*

$$m_{\text{оп}} = c_x \cdot M \cdot V_{\text{общ}},$$

где  $c_x$  — концентрация раствора, моль/л;  $M$  — молярная масса меди, г/моль;  $V_{\text{общ}}$  — общий объем исследуемого раствора, л.

4.3. *Расчет абсолютной и относительной погрешности опыта.* Сравнить полученные данные с истинным значением содержания меди в исследуемом растворе и рассчитать абсолютную и относительную погрешности анализа.

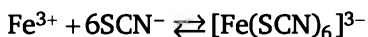
**5. Выводы.** В выводах рассматривают выполнение поставленных задач, указывают факторы, влияющие на величину молярного показателя поглощения и точность определения.

**Работа 24.5.2. Определение железа(III) в растворе методом градуировочного графика**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить основные физико-химические процессы молекулярно-абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра. Приобрести навыки работы на спектрофотометре. Освоить методику определения концентрации вещества методом градуировочного графика. Определить содержание Fe(III) в растворе.

1.2. *Сущность метода.* Спектрофотометрическое определение железа(III) в растворе основано на реакции образования комплексов с тиоцианат-ионами:





В кислой среде образуются комплексы красного цвета. Светопоглощение свежеприготовленных для фотометрирования растворов измеряют при длине волны 490 нм.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* спектрофотометр «UNICO» (или фотоколориметр КФК-3); стандартный первичный раствор сульфата железа(III);  $T_{\text{исх}}(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>; азотная кислота, раствор (1 : 1); тиоцианат аммония, 10 %-ный раствор; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерные пробирки, 2 шт.; бюретка вместимостью 25 мл; кюветы,  $l = 1$  см (2 шт.); аналитические весы; фильтровальная бумага (кусочки).

2. Подготовка к выполнению анализа. 2.1. *Проверка воды на присутствие Fe(III).* Перед приготовлением растворов проверяют дистиллированную воду на присутствие катионов Fe(III): в пробирку с дистиллированной водой добавляют 3—4 кристаллика  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Появление розовой окраски указывает на присутствие катионов Fe(III) в воде; в этом случае необходима дополнительная перегонка воды.

2.2. *Приготовление стандартного первичного раствора сульфата железа* [ $T(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>]. Навеску 0,7140 г сульфата железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  переносят в мерную колбу вместимостью 1 л. В колбу приливают 100—200 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл раствора  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и перемешивают раствор круговыми движениями колбы. Растворив полностью навеску, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и переносят раствор в склянку для хранения.

2.3. *Приготовление раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (10 %-ный раствор).* Взвешивают 100 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , переносят в мерный стакан вместимостью 1 л, приливают примерно 700 мл воды и, перемешивая стеклянной палочкой, добиваются полного растворения. После этого доводят раствор в мерном стакане дистиллированной водой до 1 л, перемешивают и переносят в склянку для хранения.

2.4. *Приготовление раствора  $\text{HNO}_3$  (1 : 1).* В мерный стакан вместимостью 1 л приливают 500 мл дистиллированной воды. Затем отмеряют мерным цилиндром 500 мл  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,42$  г/см<sup>3</sup>) и медленно приливают кислоту в стакан с водой, перемешивая стеклянной палочкой.

2.5. *Приготовление серии стандартных растворов для фотометрирования.* Бюретку ополаскивают стандартным раствором сульфата железа, затем заполняют бюретку до отметки «0» этим раствором.

В мерные колбы вместимостью 50 мл (тщательно вымытые и промытые мерные) приливают из бюретки первичный стандартный раствор сульфата железа(III): в 1-ю колбу — 2 мл; во 2-ю — 2,5 мл; в 3-ю — 5 мл; в 4-ю — 7,5 мл; в 5-ю — 10 мл.

В каждую колбу приливают по 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), затем добавляют 10 мл 10 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , доводят объем раствора дистиллированной водой до метки (50 мл).

2.6. *Приготовление «холостой» пробы.* В мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), затем 10 мл  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Подготовка к работе фотоколориметра (или спектрофотометра).* Изучают правила работы на фотоколориметре. Включают прибор в сеть, устанавливают требуемую длину волны.

3.2. *Подготовка к работе кювет ( $l = 1$  см).* Кюветы тщательно моют, 2—3 раза ополаскивают дистиллированной водой, осушают стенки кюветы кусочками фильтровальной бумаги.

3.3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.* Одну кювету заполняют раствором «холостой» пробы до метки на стенке кюветы, осушают стенки кюветы фильтровальной бумагой и устанавливают ее в кюветодержатель. Закрывают крышку кюветного отделения и устанавливают значение оптической плотности на «0» (см. правила работы на фотоколориметре).

Вторую кювету ополаскивают раствором № 1 из серии стандартных растворов, заполняют ее этим раствором до метки, осушают и ставят в первый паз кюветного отделения. Проверяют настройку на «0» по «холостой» пробе. После этого переводят ручку перемещения кювет во второе положение — отклонение стрелки от «0» указывает значение оптической плотности раствора № 1. Измерения повторяют 2—3 раза и результаты записывают в таблицу.

**Оптическая плотность исследуемых растворов**

№ п/п	Исследуемые растворы	T, г/см <sup>3</sup>	D		
			1	2	ср.
1	Стандартные растворы				
2					
3					
4					
5					
	Анализируемый раствор				

Оптическую плотность всех стандартных растворов измеряют, как раствора № 1, не забывая предварительно тщательно ополаскивать кювету дистиллированной водой и раствором (кювета с «холостой» пробой находится в кюветном отделении).

3.4. *Измерение оптической плотности анализируемого раствора.* К анализируемому раствору в мерной колбе вместимостью 50 мл приливают 1 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), 10 мл 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Заполняют приготовленным раствором кювету (как описано выше) и устанавливают ее в первый паз кюветодержателя (во втором находится кювета

с «холостой» пробой). Проверяют установку оптической плотности на «0» по «холостой» пробе, переводят кювету с анализируемым раствором в положение 2 (в световой поток) и записывают значение оптической плотности. Измерения повторяют 2—3 раза.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации серии стандартных растворов ( $T_{\text{ст}}$ ):*

$$T_{\text{ст}} = \frac{T_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}}{V_{\text{ф}}},$$

где  $T_{\text{исх}}$  — титр стандартного первичного раствора сульфата железа ( $2 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>);  $V_{\text{исх}}$  — объем стандартного первичного раствора сульфата железа, взятого для приготовления серии стандартных растворов, мл (см. в работе п. 2.5);  $V_{\text{ф}}$  — объем окрашенного раствора (фотометрируемого), мл (50 мл).

4.2. *Построение градуировочного графика.* График строят на миллиметровой бумаге (15 × 15 см): ось абсцисс — концентрация растворов, ось ординат — оптическая плотность. Для построения графика берут средние значения оптической плотности. Поле графика должно приближаться к квадрату. Цену деления выбирают в зависимости от крайних значений  $X$  и  $Y$ , однако удобнее использовать масштаб, в котором 1 см принят за 1, 2 и 5 единиц или эти же значения, умноженные на  $10^{\pm m}$ , где  $m$  — целое число.

Например: минимальная концентрация —  $T = 0,8 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, максимальная —  $4 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>.

По оси абсцисс 1 см принимаем равным  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, множитель  $10^{-5}$  является одинаковым, его выносят в конец оси. Оптическая плотность: минимальная — 0,09, максимальная — 0,47. По оси ординат 1 см принимают равным 0,1. Эти точки называются опорными.

Выбрав масштаб и нанеся опорные точки на график, наносят экспериментальные данные. Пересечение прямых от точек экспериментальных данных на оси абсцисс и оси ординат образуют точки графика. График строят так, чтобы прямая проходила через начало координат и как можно ближе ко всем нанесенным на графике точкам.

При наличии точек, значительно удаленных от прямой графика, необходимо повторить эксперимент в этой области значений  $X$  и  $Y$ .

4.2. *Расчет содержания железа в анализируемом растворе.* Титр железа в анализируемом растворе находят по графику, исходя из среднего значения оптической плотности анализируемого раствора ( $D_x$ ).

Расчет массы Fe(III) в анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = T_x(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_x,$$

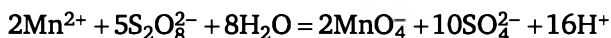
где  $T_x(\text{Fe}^{3+})$  — титр железа в анализируемом растворе, г/см<sup>3</sup>;  $V_x$  — общий объем анализируемого раствора, мл (50 мл).

**5. Выводы.** По окончании расчетов делают выводы о выполнении поставленных задач.

### Работа 24.5.3. Спектрофотометрическое определение марганца в почве

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить спектрофотометрический метод анализа. Освоить методику определения концентрации вещества в растворе методом градуировочного графика. Определить содержание марганца в почве.

1.2. *Сущность метода.* Определение марганца основано на реакции окисления марганца(II) до перманганат-ионов:



Полученный красно-фиолетовый раствор фотометрируют при определенной длине волны, измеряют оптическую плотность ( $D_1$ ) и, пользуясь градуировочным графиком, определяют содержание марганца(II) в почве.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* спектрофотометр (или фотокolorиметр КФК-3); персульфат аммония; нитрат серебра, «ч. д. а.», 0,1 М раствор; растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,1 н., 2 н.; мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 6 шт.; конические колбы вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; электроплитка; мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>; почвенный образец.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление стандартного первичного раствора перманганата калия* ( $c_{\text{исх}} = 1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>). 0,2875 г  $\text{KMnO}_4$  «ч. д. а.» помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 2 н. раствора серной кислоты, доводят объем до 1 л и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг/см<sup>3</sup> марганца.

2.2. *Приготовление почвенной вытяжки* (раствор № 1). 20 г почвы переносят в коническую колбу вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и встряхивают в течение 1 ч. Затем дают отстояться и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Остаток почвы в колбе и на фильтре промывают ~20 мл 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фильтруют в ту же колбу, затем доводят до метки.

2.3. *Подготовка прибора к работе.* Изучают устройство спектрофотометра (или фотокolorиметра КФК-3) и правила работы. Включают прибор в сеть.

2.4. *Приготовление серии стандартных растворов.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают из бюретки 4, 6, 8, 10, 12, 14 см<sup>3</sup> стандартного первичного раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавляют 10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора серной кислоты, доводят объем водой до 100 см<sup>3</sup> и перемешивают. Растворы необходимо использовать в течение часа.

2.5. *Приготовление «холостой» пробы.* В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят 10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора серной кислоты, 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора нитрата серебра, 2 г кристаллического персульфата аммония, нагревают до кипения, охлаждают. Переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Выбор длины волны.* Примерная область длин волн, в которых наблюдается светопоглощение перманганат-ионами, лежит в пределах 510—540 нм. Для выбора оптимальной длины волны необходимо измерить оптическую плотность стандартных растворов при различных длинах волн. Для измерения  $D$  используют кюветы с толщиной слоя 1 см. В одну кювету загружают «холостую» пробу, а в другую — стандартный раствор № 3. Затем измеряют оптическую плотность при длинах волн: 515, 520, 525, 530, 535, 540 нм. Данные в двукратной повторности измерения  $D$  заносят в табл. 1.

Таблица 1

**Оптическая плотность перманганата при разных длинах волн**

№ п/п	Длина волны $\lambda$ , нм	Оптическая плотность $D$		
		1	2	ср.
1	515			
2	520			
3	525			
4	530			
5	535			
6	540			

Строят спектр поглощения и определяют максимальную длину волны светопоглощения.

3.2. *Измерение оптической плотности серии стандартных растворов.* Устанавливают максимальную длину волны и измеряют оптическую плотность растворов, начиная с раствора меньшей концентрации. Измерения повторяют дважды. Данные заносят в табл. 2.

3.3. *Приготовление почвенного раствора для фотометрирования (раствор № 2).* 25 см<sup>3</sup> раствора № 1 переносят в коническую колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора нитрата серебра, вносят 2 г персульфата аммония, нагревают до появления красно-фиолетовой окраски (можно на водяной бане), не допуская кипения. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Готовят в двукратной повторности.

Таблица 2

**Результаты измерений оптической плотности стандартных растворов и почвенной вытяжки**

№ п/п	Исследуемые растворы	$T(\text{Mn})$ , г/см <sup>3</sup>	$D_\lambda$			Примечание
			1	2	ср.	
	Стандартные растворы					
	Почвенная вытяжка					

3.4. Измерение оптической плотности исследуемого раствора. Проверяют настройку прибора на «0» по «холостой» пробе. В другую кювету загружают исследуемый раствор (см. п. 3.3) и измеряют оптическую плотность в двукратной повторности.

4. Обработка результатов анализа. 4.1. Расчет концентрации стандартных растворов  $T(\text{Mn})_{\text{ст}}$ :

$$T(\text{Mn})_{\text{ст}} = (c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}) / 100,$$

где  $c_{\text{исх}}$  — концентрация стандартного первичного раствора,  $1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{исх}}$  — объем первичного раствора, взятого для приготовления серии стандартных растворов, см<sup>3</sup>.

4.2. Построение градуировочного графика. Градуировочный график вычерчивают по результатам измерений оптической плотности серии стандартных растворов в координатах  $D = f(T(\text{Mn})_{\text{ст}})$ .

4.3. Расчет содержания марганца в почвенной вытяжке. По оси ординат откладывают значение оптической плотности в анализируемом растворе № 2. Затем проводят прямую до пересечения с градуировочной прямой, опускают из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс — это будет значение концентрации марганца в растворе № 2 ( $T_2$ ).

Массу марганца в почвенной вытяжке рассчитывают по формуле:  $m = T_2 \cdot 100 \cdot 4$ , где 100 — объем раствора № 2, см<sup>3</sup>; 4 — коэффициент пересчета на общий объем вытяжки.

4.4. Расчет массовой доли марганца в почве (%):

$$W(\text{Mn}) = (m / H) \cdot 100,$$

где  $m$  — масса марганца в почвенной вытяжке (см. п. 4.3);  $H$  — навеска почвы, г.

5. Выводы. По окончании работы делают выводы о выполнении поставленных задач. В выводах анализируют ход работы, рассматривая ее трудоемкость, влияние длины волны светопоглощения и других факторов на точность анализа. Составляют полное уравнение окисления соединений марганца(II) персульфатом аммония.

#### Работа 24.5.4. Определение алюминия методом сравнения

1. Задачи работы и средства для ее выполнения. 1.1. Задачи работы. Освоить методику спектрофотометрического определения алюминия в растворе методом сравнения. Овладеть опытом работы на спектрофотометре, выполнения операций экстрагирования. Определить содержание алюминия в исследуемом растворе.

1.2. Сущность метода. Катион алюминия образует с 8-оксихинолином нерастворимый в воде оксихинолят, который хорошо растворяется в тетрахлориде углерода и сообщает ему устойчивую соломенно-желтую окраску, удобную для спектрофотометрического определения. Концентрацию алюминия в растворе определяют методом сравнения.



В анализируемом растворе не должно быть железа(III), титана(IV) и других катионов, образующих оксихиноляты, растворимые в органических растворителях. Для их отделения используют метод экстракции.

**1.3. Оборудование, посуда и реагенты:** спектрофотометр; делительная воронка; мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 2 шт.; мерная колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>; мерная пипетка вместимостью 1 см<sup>3</sup>; мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>; растворы хлороводородной кислоты: 1 М, 24 %-ный раствор; алюминий, «х. ч.»; тетрахлорид углерода; уксусная кислота, 2 М раствор; раствор 8-оксихинолина, 5 %-ный (растворитель — 2 М уксусная кислота); ацетат натрия, 2 М раствор.

**2. Подготовка к выполнению анализа. 2.1. Приготовление стандартного раствора соли алюминия.** В мерную колбу вместимостью 0,5 л помещают 0,5000 г металлического алюминия «х. ч.», растворяют в 8 мл хлороводородной кислоты ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем 10 мл этого раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Стандартный раствор содержит 0,1 мг алюминия в 1 мл.

**2.2. Подготовка стандартного раствора к фотометрированию.** В делительную воронку переносят 20 мл дистиллированной воды, 0,5 мл стандартного раствора соли алюминия, прибавляют 1 каплю 1 М хлороводородной кислоты и 0,5 мл 5 %-го раствора 8-оксихинолина в 2 М уксусной кислоте, перемешивают. Затем приливают в делительную воронку 1 мл 2 М раствора ацетата натрия, перемешивают и добавляют еще 2 мл раствора ацетата натрия.

**Экстрагирование.** К раствору в делительной воронке приливают 5—7 мл тетрахлорида углерода, взбалтывают 1—2 мин и сливают слой органического растворителя в мерную колбу вместимостью 25 мл. Повторяют экстрагирование еще 2 раза, сливая органический растворитель в ту же мерную колбу. Затем объем раствора в мерной колбе вместимостью 25 мл доводят тетрахлоридом углерода до метки и перемешивают.

Стандартный фотометрируемый раствор содержит 0,002 мг алюминия в 1 мл ( $T_{\text{ст}}$ ).

**2.3. Приготовление «холостой» пробы.** В делительную воронку вводят: 20 мл дистиллированной воды, одну каплю 1 М хлороводородной кислоты, 0,5 мл 5 %-ного раствора 8-оксихинолина, 3 мл 2 М раствора ацетата натрия, 5 мл тетрахлорида углерода и встряхивают 2 мин.

Фазу органического растворителя сливают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводят до метки тетрахлоридом углерода и перемешивают.

**2.4. Подготовка анализируемого раствора к фотометрированию.** Анализируемый раствор, полученный у преподавателя в мерной колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки.

В делительную воронку переносят 20 мл дистиллированной воды, 0,5 мл нейтрального анализируемого раствора и далее проводят опе-



рации, описанные выше (см. п. 2.2). Анализируемый раствор может содержать 10—200 мг алюминия в 25 мл.

2.5. *Подготовка спектрофотометра к работе.* Изучают принцип действия и устройство прибора. Включают прибор в сеть, прогревают 15—20 мин. Затем проводят настройку: устанавливают длину волны 390 нм, проверяют установку на «0».

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение оптической плотности стандартного раствора.* В одну кювету наливают до метки холостую пробу, устанавливают в кюветодержатель; в другую кювету — фотометрируемый стандартный раствор (см. п. 2.2). Закрывают кюветное отделение и вводят в световой поток «холостую» пробу. Если отклонения от «0» превышают допустимые значения (см. правила работы), то значение оптической плотности «холостой» пробы заносят в таблицу экспериментальных данных.

Затем вводят в световой поток стандартный раствор и снимают показания оптической плотности. Измерения повторяют 2—3 раза и результаты заносят в таблицу данных.

3.2. *Измерение оптической плотности анализируемого раствора.* Кювету, в которой находился стандартный раствор, тщательно моют и загружают ее анализируемым раствором (см. п. 2.4). Оптическую плотность измеряют аналогично описанному ранее определению (см. п. 3.1).

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации алюминия в анализируемом фотометрируемом растворе  $T_x$ .* Концентрацию алюминия в анализируемом фотометрируемом растворе рассчитывают по уравнению (24.10):

$$T_x = (D_x \cdot T_{\text{ст}}) / D_{\text{ст}}$$

где  $D_x$  — оптическая плотность исследуемого раствора;  $T_{\text{ст}}$  — концентрация стандартного фотометрируемого раствора, г/мл;  $D_{\text{ст}}$  — оптическая плотность стандартного раствора.

4.2. *Расчет содержания алюминия в исходном анализируемом растворе.* Содержание алюминия рассчитывают по уравнению (24.11).

4.3. *Расчет абсолютной и относительной погрешностей анализа.* По известным формулам рассчитывают погрешности анализа.

5. **Выводы.** После расчетов делают выводы о выполнении поставленных задач. Рассматривают преимущества и недостатки метода сравнения, указывают возможные источники погрешностей.

#### **Работа 24.5.5. Спектрофотометрическое определение содержания гумуса в почвенном образце**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Освоить методику спектрофотометрического анализа. Изучить принцип действия спектрофотометра, приобрести навыки работы с прибором. Выбрать длину волны для определения содержания гумуса. Определить содержание гумуса в почвенном образце.

1.2. *Сущность метода.* Определение гумуса основано на окислении углерода почвы дихроматом калия и фотометрировании полученного раствора при определенной длине волны. Для построения градуировочного графика используют реакцию окисления дихроматом калия железа(II):



В ходе реакции оранжевая окраска дихромат-ионов переходит в зеленую хрома(III).

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* спектрофотометр, или фотокориметр КФК-3;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,4 н. раствор;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,4 н. раствор; соль Мора, 0,2 н. раствор<sup>1</sup>; колбы мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 6 шт.; мерный цилиндр с притертой пробкой, вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 2 шт.; колба коническая, термостойкая, 2 шт.; электроплитка; прокаленный песок; почвенные образцы.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление окислительной смеси.* 100 см<sup>3</sup> 0,4 н. раствора дихромата калия переносят в склянку вместимостью 300 см<sup>3</sup>, затем осторожно приливают 100 см<sup>3</sup> 0,4 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2.2. *Приготовление почвенной вытяжки (окисление углерода).* Пробу почвы тщательно измельчают, берут навеску 0,3 г, переносят в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Приливают 20 см<sup>3</sup> окислительной смеси, осторожно перемешивают суспензию, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Охлаждают колбу, переливают суспензию полностью в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>, ополаскивают колбу дистиллированной водой и также сливают в цилиндр. Объем суспензии в цилиндре доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 2—3 ч.

Для «холостого» опыта готовят вытяжку из прокаленного песка аналогично.

2.3. *Подготовка прибора к работе.* Изучают устройство и правила работы на приборе КФК-3 (см. п. 24.4). Включают прибор в сеть и настраивают на «0».

2.4. *Приготовление серии стандартных растворов для градуировочного графика.* В пять мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают 20 см<sup>3</sup> окислительной смеси и отмеряют из бюретки 0,2 н. раствор соли Мора: в 1-ю — 5 см<sup>3</sup>, во 2-ю — 10 см<sup>3</sup>, в 3-ю — 15 см<sup>3</sup>, в 4-ю — 20 см<sup>3</sup>, в 5-ю — 25 см<sup>3</sup>. Доводят объем в колбах до метки дистиллированной водой, перемешивают.

2.5. *Приготовление «холостой» пробы.* В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят 20 см<sup>3</sup> окислительной смеси и доводят дистиллированной водой до метки.

<sup>1</sup> Точную концентрацию раствора соли Мора можно установить путем титрования перманганатом калия (см. книгу 1, гл. 20).

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Выбор длины волны.* Для измерений используют кюветы с толщиной слоя 1 см. В одну кювету загружают холостую пробу (см. п. 2.5), в другую — стандартный раствор № 3. Измеряют оптическую плотность при длинах волн (нм): 575, 580, 585, 590, 595, 600 согласно правилам измерения на спектрофотометре. Затем аналогично измеряют оптическую плотность стандартного раствора № 4.

Данные измерений заносят в табл. 1.

Таблица 1

Оптическая плотность стандартных растворов при разных длинах волн

$\lambda$ , нм	Оптическая плотность $D$					
	раствор № 3			раствор № 4		
	1	2	среднее	1	2	среднее
575						
580						
585						
590						
595						
600						

По средним значениям оптической плотности (табл. 1) строят спектр поглощения в координатах:  $D = f(\lambda)$  (см. п. 24.3.1). Находят оптимальную длину светопоглощения и в дальнейшем ведут измерения при этой длине волны.

3.2. *Измерение оптической плотности стандартных растворов для градуировочного графика.* Устанавливают требуемую длину волны на спектрофотометре. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов при выбранной длине волны и заносят их в табл. 2. Измерения оптической плотности каждого раствора проводят 2—3 раза.

3.3. *Измерение оптической плотности почвенной вытяжки («холостая» проба — вытяжка из прокаленного песка).* В одну кювету загружают вытяжку из песка, в другую — прозрачный отстоявшийся раствор почвенной вытяжки. Измеряют оптическую плотность при выбранной длине волны. Измерения повторяют 2—3 раза.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* Градуировочный график строят по средним значениям оптической плотности стандартных растворов. Концентрация трехвалентного хрома в стандартных растворах эквивалентна процентной концентрации углерода в почве: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 %. График вычерчивают в координатах  $D = f(c_{\text{yt}}, \%)$ .

Таблица 2

Данные измерений оптической плотности стандартных растворов и почвенной вытяжки

Растворы		Содержание углерода, %	Оптическая плотность $D$			
			1	2	3	среднее
Стандартные растворы	1	1,0				
	2	2,0				
	3	3,0				
	4	4,0				
	5	5,0				
	6	6,0				
Почвенная вытяжка	1	X				
	2	X				

4.2. *Определение содержания гумуса в почве.* По оси ординат откладывают значение оптической плотности почвенной вытяжки. Затем проводят из этой точки прямую до пересечения с градуировочной прямой, опускают перпендикуляр на ось абсцисс. На оси абсцисс находят процентное содержание углерода. Содержание гумуса в почве равно содержанию углерода (%), умноженному на поправочный коэффициент 1,724:

$$\text{Гумус} = c_{\text{уг}} \cdot 1,724, \%$$

5. **Выводы.** По окончании работы делают выводы о выполнении поставленных задач. Составляют уравнение реакции в стандартном растворе и в почвенной вытяжке. Рассматривают степень подчинения исследуемого раствора закону Бугера — Ламберта — Бера.

## 24.6. Спектрометрия инфракрасная и комбинационного рассеяния

### 24.6.1. Инфракрасная (ИК) спектрометрия

**Происхождение молекулярных спектров в ИК-области.** Спектральные диапазоны в ИК-спектроскопии подразделяются на три области (табл. 24.1). Молекулярные спектры в ИК-области возникают при изменении вращательных и колебательных движений молекул. Характер движения зависит от строения и состояния молекул. В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения.

Таблица 24.1

Спектральные диапазоны ИК-спектроскопии

Область ИК	Длина волны, мкм	Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup>
Ближняя	0,8—2,5	12 500—4000
Средняя	2,5—25	4000—400
Дальняя	25—100	400—10

Частота колебаний ( $\nu$ ) зависит от прочности химической связи и массы ядер атомов.

Колебательное движение многоатомной молекулы можно представить в виде так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс (тяжести) остается неизменным.

Нормальные колебания подразделяют:

- на валентные — движение атомов по осям связей без изменения угла связи;
- деформационные — при движении изменяются валентные углы связей, но длины связей практически не меняются.

Частоты валентных колебаний значительно выше частот деформационных.

Вследствие чувствительности нормальных колебаний к различиям в массе и структуре молекул каждая молекула имеет собственный колебательный спектр («отпечатки пальцев»). На основе этого свойства колебательных спектров созданы библиотеки ИК-спектров, которые используются при идентификации неизвестных соединений.

Абсорбционный ИК-спектральный анализ основан на идентификации спектров поглощения падающего инфракрасного излучения веществом.

Колебательно-вращательные движения всех атомов молекулы обуславливают полосы поглощения, индивидуальные для молекул данного вещества.

Полосы поглощения, соответствующие колебаниям отдельных функциональных групп атомов, называются характеристическими полосами (групповая частота) (табл. 24.2).

Таблица 24.2

**Характеристические полосы поглощения некоторых функциональных групп**

Связь	Группа	Тип колебания	$\bar{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , мкм
C—H	—CH <sub>3</sub>	Валентное	3000—2900	3,3—3,4
C—H	—CH <sub>2</sub> —	Деформационное	1465	6,8
C—H	—CH=CH—	Внеплоскостное деформационное	—690	14,5
O—C	C=O	Валентное	1850—1700	5,4—5,9

Частота, соответствующая колебанию определенной связи, называется *характеристической* и мало меняется при переходе от одной молекулы к другой, содержащей эту связь (приложение 4).

Большинство ИК-спектров записывают, измеряя поглощение падающего монохроматического излучения в диапазоне от 2,5 до 25 мкм (4000—400 см<sup>-1</sup>) твердыми, жидкими или газообразными веществами.

Ослабление прошедшего через вещество ИК-излучения можно представить как функцию длины волны (или частоты  $\nu$ ), подобно спектру

поглощения в УФ- и видимой областях спектра (рис. 24.18). Поглощение в ИК-области спектра подчиняется законам светопоглощения (см. п. 24.2).

Количественно поглощение ИК-излучения характеризуется пропусканием  $T$  (см. уравнение (24.2)) или поглощением  $A$  (оптическая плотность, см. уравнение (24.3)). Спектр поглощения строят в координатах:  $T = f(\lambda)$ ,  $A = f(\lambda)$  или  $T = f(\nu)$ ,  $A = f(\nu)$ .

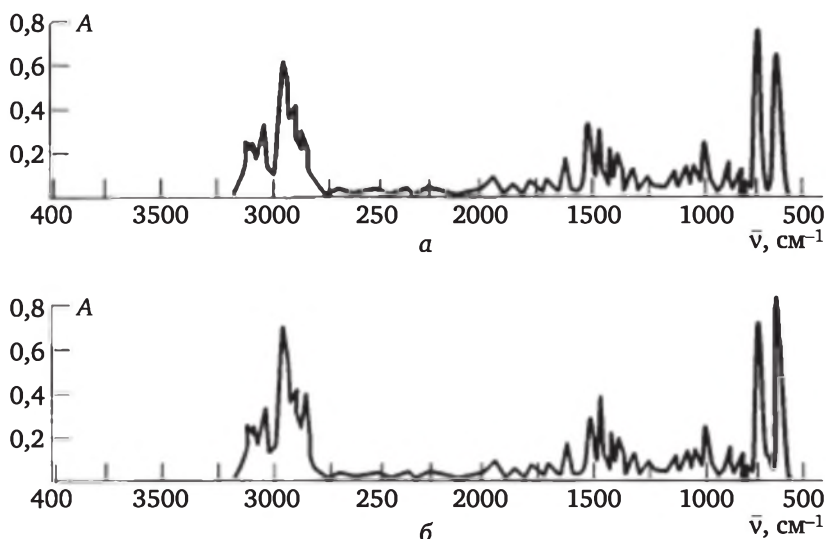


Рис. 24.18. Идентификация вещества по спектрам поглощения: а — спектр поглощения исследуемого вещества; б — атлас спектров (Кумол)

**Качественный анализ по ИК-спектрам.** При выполнении качественного анализа в ИК-области спектра снимают спектр поглощения неизвестного вещества в области 5000—500  $\text{см}^{-1}$  (2—20  $\mu\text{м}$ ).

В специальных каталогах или в базе данных компьютера находят сходный спектр, соответствующий полученным полосам поглощения. Затем в спектре исследуемого вещества определяют характеристические полосы, по которым судят о составе вещества (см. рис. 24.18).

**Количественный анализ по ИК спектрам поглощения.** Количественный анализ основан на измерении интенсивности поглощения падающего ИК-излучения молекулами. Полоса максимального поглощения в ИК-спектрах называется *аналитической*. Она характеризуется максимальной длиной волны  $\lambda_{\text{анал}}$  или волновым числом максимума  $\bar{\nu}_{\text{анал}}$ .

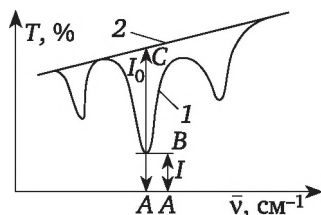
Количественная информация в колебательных спектрах содержится в площадях пиков конкретных колебательных полос. В аналитической практике обычно определяют высоту пиков методом базовой линии.

Метод базовой линии заключается в следующем. В основании аналитической полосы поглощения на записанном спектре проводят базовую линию (рис. 24.19).

Интенсивность падающего излучения  $I_0$  соответствует расстоянию между базовой линией и линией 100 %-ного поглощения (АС). Пропу-



скаание  $T$  в данном случае определяется отношением  $I / I_0$ , где  $I$  — расстояние между линией 100 %-ного поглощения и максимумом полосы поглощения (AB). В ходе количественного определения анализируемого вещества устанавливают зависимость отношения  $I / I_0$  от концентрации вещества методом градуировочного графика. Для этого готовят серию стандартных растворов определяемого вещества, устанавливают для них отношение  $I / I_0$  и строят градуировочный график в координатах:  $I / I_0 = f(c)$ .



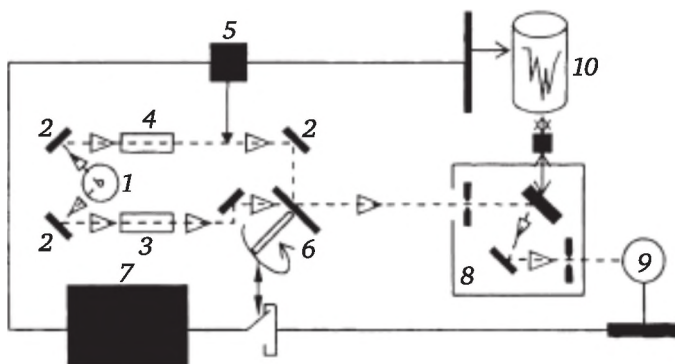
**Рис. 24.19. Метод базовой линии:**

1 — полоса поглощения; 2 — базовая линия;  
AC — исходная интенсивность излучения  $I_0$ ;  
AB — интенсивность прошедшего излучения  $I$

Определяют для анализируемого вещества отношение  $I / I_0$  (пропускание) и по графику находят его концентрацию.

**Приборы ИК-спектроскопии.** В состав ИК-спектрометров входят: источник излучения, монохроматор или интерферометр, детектор, регистратор излучения и системы обработки данных (рис. 24.20). Источником излучения служат:

- ближняя ИК-область — вольфрамовые лампы накаливания;
- средняя ИК-область — стержни из карбида кремния («глобары»);
- дальняя ИК-область — ртутные дуговые источники.



**Рис. 24.20. Основные узлы ИК-спектрометра:**

1 — источник излучения; 2 — сферические зеркала; 3 — кювета с анализируемым образцом; 4 — кювета с образцом сравнения; 5 — фотометрический клин (связан с самописцем); 6 — прерыватель (попеременно пропускает в монохроматор ИК-излучение из кювет); 7 — фильтр; 8 — монохроматор; 9 — детектор (приемник излучения); 10 — самописец



Главное отличие ИК-спектрометров от фотометров в УФ- и видимой области спектра заключается в том, что кювета с образцом помещается перед монохроматором.

Двулучевая схема обладает рядом преимуществ. Она позволяет устранить влияние поглощения излучения фоновым компонентом (пары воды,  $\text{CO}_2$  и др.), компенсируются любые колебания (флуктуации) интенсивности исходного излучения. Кроме того, детектирование сигнала осуществляется при помощи быстрого переключения прерывателем луча сравнения и луча, прошедшего через анализируемый образец.

#### 24.6.2. Спектрометрия комбинационного рассеяния (КР)

Спектрометрия комбинационного рассеяния основана на идентификации спектров комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния — это совокупность частот световых колебаний, рассеиваемых молекулой при различных переходах. Спектр КР возникает при облучении вещества монохроматическим светом видимого диапазона, УФ- и ближней ИК-области.

Виды комбинационного рассеяния:

- стоксово рассеяние — частота рассеяния меньше частоты падающего излучения ( $\nu_{\text{расс}} < \nu_{\text{изл}}$ );
- антистоксово рассеяние — частота рассеяния больше частоты падающего излучения ( $\nu_{\text{расс}} > \nu_{\text{изл}}$ ).

Наиболее интенсивные полосы в спектре КР присущи неполярным молекулам ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).

С повышением интенсивности возбуждающего монохроматического света интенсивность полос КР возрастает.

Для молекул, имеющих центр симметрии, существует правило альтернативного запрета:

- колебания, симметричные относительно центра симметрии, активны в спектре КР;
- колебания, асимметричные относительно центра симметрии, активны в ИК-спектре.

Интенсивность некоторых полос может резко возрастать (в  $n \cdot 10^3$  раз), если частота возбуждения близка (или равна) частоте разрешенного электронного перехода молекулы. Этот вид комбинационного рассеяния называется резонансным (РКР).

Количественный анализ по спектрам КР основан на прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью рассеянного света  $I_r$  и числом молекул в единице объема;

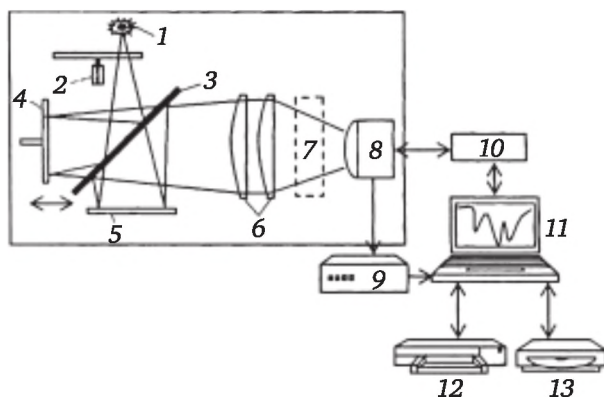
$$I_r = k_r \cdot i \cdot N, \quad (24.22)$$

где  $k_r$  — коэффициент пропорциональности (зависит от условий эксперимента);  $i$  — интенсивность рассеяния одной молекулой;  $N$  — число молекул в единице объема.

Спектроскопия комбинационного рассеяния дополняет ИК-спектроскопию. РКР применяют для дистанционного определения загрязнений в атмосфере.

Приборы спектрометрии комбинационного рассеяния по своему устройству близки к приборам ИК-спектроскопии. Спектрометры КР оборудованы лазерными источниками излучения (в видимой области He-Ne 632,8 нм или Ar 488 и 514,5 нм; в ИК — Nd YAG 1,06 мкм).

В настоящее время производят комбинированные спектрометры, оборудованные интерферометром Майкельсона (рис. 24.21). Излучение источника делится светоделительной пластиной на равные потоки, которые направляются на неподвижные и движущиеся зеркала. Отраженные лучи интерферируют на светоделителе, в результате 50 % излучения возвращается к источнику, а 50 % достигает детектора. На детекторе измеряется интенсивность излучения как функция разности хода лучей. Такой сигнал называется *интерферограммой*, являющейся Фурье-преобразованием спектра.



**Рис. 24.21. Схема Фурье-спектрометра:**

- 1 — источник излучения; 2 — прерыватель; 3 — светоделитель;  
4 — подвижное зеркало; 5 — неподвижное зеркало; 6 — система линз;  
7 — кюветное отделение; 8 — детектор;  
9 — аналого-цифровой преобразователь; 10 — контроллер;  
11 — компьютер; 12 — принтер; 13 — дисковая память

Интерферограмма записывается значительно быстрее, чем обычные спектрограммы. Кроме того, в интерферометрах не нужны щели, используется излучение всего спектра. Эти преимущества приводят к улучшению показателя сигнал/шум примерно в 100 раз, возрастает скорость получения спектра в 10 000 раз.

**Метрологические характеристики и область применения ИК- и КР-спектроскопии.** Инфракрасная спектрометрия и спектрометрия комбинационного рассеяния относятся к основным методам анализа органических соединений, структурного анализа, микроанализа и анализа поверхностей. В табл. 24.3 приведены области применения этих методов и их метрологические характеристики.

**Метрологические характеристики ИК- и КР-спектроскопии**

Метод	Предел обнаружения, мас. %	$s_r$	Область применения
ИК-спектроскопия	$10^{-1}$ — $10$	0,05—0,20	Анализ газов, жидкостей и твердых тел
Спектроскопия КР	$10^{-1}$ — $10$	0,05—0,20	То же
Спектроскопия РКР	$10^{-4}$ — $10^{-1}$	0,05—0,20	Анализ газов, жидкостей, определение загрязнений в воздухе

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие физические процессы обуславливают происхождение молекулярных спектров поглощения?

2. В чем сущность закона Бугера — Ламберта — Бера? Каково его математическое выражение?

3. Какие типы колебаний наблюдаются у многоатомных молекул? Что является их количественной характеристикой?

4. В чем отличие спектрофотометрии от фотоколориметрии?

5. Что такое внутреннее пропускание ( $T$ ) и оптическая плотность ( $D$ )?

6. Каков физический смысл молярного показателя поглощения? Какие факторы влияют на его величину?

7. Какие факторы вызывают отклонения от законов светопоглощения?

8. В чем заключается сущность метода градуировочного графика при определении концентрации веществ в спектрофотометрии?

9. Каковы преимущества метода дифференциальной спектрофотометрии?

10. Какую роль играют светофильтры в фотоколориметрии?

11. Как влияет выбор длины волны на точность спектрофотометрических определений?

12. В чем сущность инфракрасной спектрометрии?

13. Каков главный признак комбинационного рассеяния? Укажите область применения метода спектрометрии комбинационного рассеяния.

14. Для анализа каких соединений используют ИК-спектрометрию? В чем сущность идентификации веществ по ИК-спектрам?

15. Внутреннее пропускание  $T$  исследуемого раствора равно 62,3 %. Какова внутренняя оптическая плотность  $D$  данного раствора?

Ответ: 0,205.

16. Молярный показатель поглощения сульфосалицилата железа(III) равен  $1,6 \cdot 10^3$ . Найти содержание железа в  $100 \text{ см}^3$  раствора, если известно, что оптическая плотность исследуемого раствора 0,10 в кювете с толщиной слоя 1 см.

Ответ: 0,35 мг.

17. Каким молярным показателем поглощения должно обладать комплексное соединение меди, в виде которого ее определяют спектрофотометрически, если навеска меди 1 г, объем раствора 50 л, толщина слоя 5 см, оптическая плотность 0,2?

Ответ:  $5 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

18. Найти содержание железа(III) в исследуемом растворе ( $V = 100 \text{ см}^3$ ), если оптическая плотность его равна 0,45 ( $\lambda = 416 \text{ нм}$ ), толщина слоя 2 см. Стан-

дартный раствор с концентрацией 2,00 мг/мл имел оптическую плотность 0,285 ( $\lambda = 416 \text{ нм}$ ,  $l = 2 \text{ см}$ ).

Ответ:  $3,07 \cdot 10^{-1} \text{ г}$ .

19. Из анализируемого раствора объемом 100 мл, содержащего окрашенный комплекс никеля(II) с диметилглиоксимом, отобрали пробу и измерили оптическую плотность ( $D_x = 0,655$ ) в кювете с толщиной слоя раствора  $l = 1 \text{ см}$  при  $\lambda = 470 \text{ нм}$ . По результатам измерений оптической плотности серии стандартных растворов:

$c$ , мкг/мл	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
$D$	0,182	0,364	0,546	0,728	0,900

построить градуировочный график и найти массу никеля(II) в анализируемом растворе.

Ответ: 290 мкг.

20. Найти содержание меди(II) в 100 см<sup>3</sup> раствора по следующим данным:  $\epsilon = 390 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $D = 0,21$ ;  $l = 1 \text{ см}$ .

Ответ: 3,4 мг.

21. Рассчитать молярный показатель поглощения для марганца в виде  $\text{KMnO}_4$  по следующим данным ( $\lambda = 520 \text{ нм}$ ):

$c_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;  $D = 0,22$ ;  $l = 1 \text{ см}$ .

Ответ:  $440 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

## Глава 25

# СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ, ОТРАЖЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

### 25.1. Теоретические основы спектроскопии рассеяния

При прохождении света через дисперсные системы наблюдается рассеяние или поглощение света взвешенными частицами. В зависимости от длины волны падающего света и относительных размеров частиц дисперсной фазы рассеяние света принимает различный характер.

Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние — опалесценция. Впервые это явление было замечено М. В. Ломоносовым. В 1857 г. М. Фарадей наблюдал опалесценцию в золях золота. Дифракционное рассеяние крупными частицами было изучено Дж. Тиндалем (1868) — *рассеяние Тиндала*.

Теория рассеяния света частицами, размер которых меньше длины волны падающего света, была разработана Дж. Рэлеем в 1871 г. — *рассеяние Рэлея*.

Явление рассеяния и поглощения света коллоидно-дисперсными системами положено в основу аналитических методов определения концентрации вещества; *турбидиметрии* и *нефелометрии*.

В турбидиметрии и нефелометрии все аналитические измерения связаны с видимой областью спектра падающего света.

Рассеяние излучения — это изменение направления распространения падающего на вещество света (рис. 25.1). Оно характерно для суспензий и коллоидных систем (диаметр частиц:  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  м).

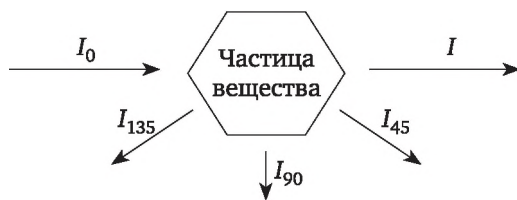
В спектроскопии рассеяния, так же как в молекулярно-абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения  $I$  или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом. Метод, в котором используют линейное измерение, называют *турбидиметрией*, а метод с измерением под углом  $90^\circ$  (или другим) — *нефелометрией*.

Рассеяние света зависит от длины волны излучения, размера и формы частиц.

Математически эта зависимость выражается *уравнением Рэлея*:

$$I = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (25.1)$$

где  $I$  — интенсивность светорассеяния;  $I_0$  — интенсивность исходного потока излучения;  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от размера частиц;  $N$  — число рассеивающих частиц;  $V$  — объем частиц;  $\lambda$  — длина волны падающего света.



**Рис. 25.1. Рассеяние света:**

$I_0$  — интенсивность падающего излучения;  $I$  — интенсивность прошедшего излучения;  $I_{45}$ ,  $I_{90}$ ,  $I_{135}$  — интенсивность излучения, рассеянного под разными углами:  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$

Это рассеяние характерно для частиц, размер которых меньше длины волны падающего света (голубой цвет неба, морской воды и т. п.).

## 25.2. Фототурбидиметрия

Турбидиметрический метод основан на измерении интенсивности света, *поглощенного* взвешенными частицами определяемого вещества (суспензиями). Мутность  $S$  суспензии соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$S = \lg(I_0 / I) = k \cdot l \cdot N, \quad (25.2)$$

где  $k$  — коэффициент мутности;  $l$  — толщина слоя суспензии;  $N$  — число рассеивающих частиц в 1 мл.

Коэффициент мутности должен оставаться величиной постоянной. Для этого необходимо соблюдать определенные условия:

- 1) анализируют только разбавленные растворы и свежеприготовленные суспензии;
- 2) растворимость малорастворимого соединения должна быть меньше  $10^{-4}$  моль/л;
- 3) для повышения устойчивости суспензии необходимо добавлять поверхностно-активные вещества;
- 4) перед измерением оптической плотности выбирают оптимальную длину волны излучения.

В турбидиметрии используют те же приборы, что в фотоколориметрии и спектрофотометрии. Точность анализа повышается в косвенном методе турбидиметрии (титрование).

**Фототурбидиметрическое титрование.** В кювету переносят исследуемый раствор, поверхностно-активные вещества. Титруют, приливая титрант из бюретки, установленной над кюветой. После каждой капли титранта



измеряют оптическую плотность. Титрование прекращают в момент, когда приливание титранта не вызывает изменения оптической плотности. Кривую титрования строят в координатах: «оптическая плотность — объем титранта» (см. п. 24.3.4). Метод фототурбидиметрического титрования имеет определенные преимущества перед другими методами анализа: не надо строить градуировочный график; структура образующихся частиц не влияет на точность анализа; характеристики фотоэлементов почти не влияют на результаты измерений; процесс легко автоматизировать.

В агрохимическом анализе турбидиметрию применяют для определения содержания элементов, образующих малорастворимые соединения ( $\text{Ag}$  и  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.).

### 25.3. Нефелометрический метод анализа

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, *рассеянного* взвешенными частицами определяемого вещества:

$$I = K_\lambda \cdot c \cdot I_0, \quad (25.3)$$

где  $I$  — интенсивность светорассеяния;  $K_\lambda$  — константа, зависящая от угла  $\lambda$ , под которым проводят измерения;  $c$  — концентрация анализируемого вещества;  $I_0$  — интенсивность падающего света.

Из уравнения (25.3) следует, что интенсивность рассеянного излучения пропорциональна количеству дисперсных частиц. Однако размеры частиц подвержены постоянным изменениям. Чтобы снизить погрешность анализа, необходимо анализировать свежеприготовленные системы (лучше окрашенные), в присутствии стабилизаторов, повышающих кинетическую и агрегативную устойчивость.

Для определения концентрации вещества в нефелометрии применяют метод градуировочного графика и нефелометрическое титрование.

При добавлении титранта измеряют только интенсивность светорассеяния ( $I$ , мкА). Титрование прекращают в момент, когда светорассеяние начинает уменьшаться. Избыток титранта действует как коагулятор, и число частиц начинает уменьшаться.

На кривой титрования определяют конечную точку титрования (ТЭ) (рис. 25.2). Для расчета концентрации анализируемого вещества используют уравнение титриметрии.

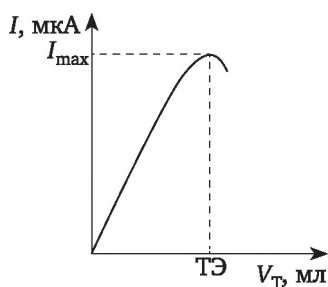


Рис. 25.2. Кривая нефелометрического титрования

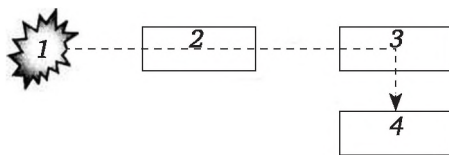


Рис. 25.3. Схема нефелометра:

1 — источник излучения; 2 — светофильтры;  
3 — кюветное отделение; 4 — приемник излучения

Рассеянное излучение измеряют под определенным углом ( $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ). Приемник рассеянного излучения расположен под углом к источнику излучения и анализируемой пробе (рис. 25.3).

## 25.4. Молекулярная флуоресценция

Молекулярная флуоресценция — один из методов люминесцентной спектроскопии. По определению В. Л. Левшина: «Люминесценция — это свечение атомов, молекул, ионов и других частиц, возникающее при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное».

В зависимости от способа возбуждения различают несколько методов люминесцентного спектрального анализа (табл. 25.1).

Таблица 25.1

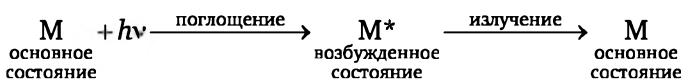
Классификация методов люминесцентной спектроскопии по источникам возбуждения

Источник возбуждения	Область длин волн	Метод
Электромагнитное излучение	УФ и видимая	Фотолюминесценция
То же	Рентгеновская	Рентгенолюминесценция
Поток электронов	—	Катодолюминесценция
Ультразвук	—	Сонолюминесценция
Энергия химических реакций	—	Хемилюминесценция

Наиболее часто в аналитической практике используют фото- и хемилюминесценцию. В фотолюминесценции различают фосфоресценцию и флуориметрию. В фосфоресценции излучение поглощенной молекулами энергии продолжается некоторое время после прекращения облучения. Фосфоресценцией обладают некоторые пестициды, анионные кислоты, ферменты, углеводороды нефти.

В агрохимическом анализе наибольшее распространение получил метод молекулярной флуоресценции (флуориметрия).

Этот метод основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого возбужденной молекулой в период облучения вещества. Эти два процесса связаны во времени:



Явление, когда процессы поглощения и излучения протекают одновременно, называется *флуоресценцией*.

Флуоресценция обладает рядом преимуществ по сравнению с молекулярно-абсорбционной спектроскопией (см. гл. 24):

- высокая чувствительность ( $c_{\min} = 10^{-8}$  г/мл);
- экспрессность (до 10 мин);
- возможность анализа без разложения вещества (пробоподготовки);
- доступность автоматизации.

**Основные характеристики молекулярной флуоресценции.** Поглощение ультрафиолетового или видимого излучения вызывает переход электронов из основного состояния на один из колебательных подуровней первого возбужденного состояния.

Возбуждение молекул путем поглощения энергии протекает очень быстро ( $10^{-15}$  с), при этом молекула может переходить на различные колебательные уровни возбужденного состояния.

Процесс флуоресценции происходит при возвращении молекулы, возбужденной до высших колебательных состояний верхнего электронного уровня, в любой из колебательных уровней основного состояния. При этом спустя  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  с возникает флуоресцентное излучение с большей длиной волны, чем возбуждающее излучение.

**Закон Стокса.** Максимум спектра флуоресцентного излучения наблюдается в более длинноволновой области, чем максимум поглощенного при возбуждении света (рис. 25.4).

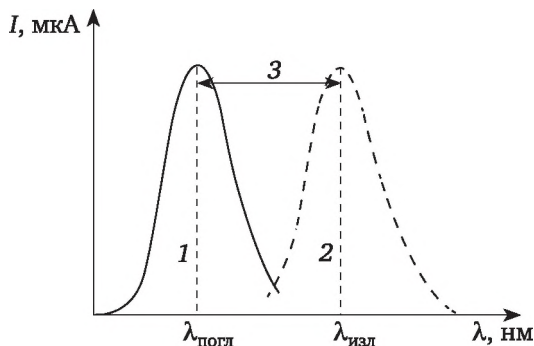


Рис. 25.4. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2);  
3 — стоксово смещение

Разность между максимальной длиной волны поглощения  $\lambda_{\text{погл}}$  и максимальной длиной волны излучения  $\lambda_{\text{изл}}$  называется *стоксовым смещением*. Чем больше стоксово смещение, тем точнее анализ и выше чувствительность.

Превращение возбуждения в флуоресценцию характеризуется энергетическим выходом.

Отношение энергии флуоресцентного излучения  $E_{\text{ф}}$  к поглощенной энергии  $E_{\text{п}}$  называют *энергетическим выходом*  $B_{\text{эн}}$ :

$$B_{\text{эн}} = E_{\text{ф}} / E_{\text{п}}. \quad (25.4)$$

Чем больше выход флуоресценции для данного вещества, тем чувствительнее аналитическая реакция.

**Количественный флуориметрический анализ** основан на зависимости интенсивности излучения от концентрации вещества:

$$I_{\text{ф}} = k \cdot c, \quad (25.5)$$

где  $I_{\text{ф}}$  — интенсивность флуоресцентного излучения;  $c$  — концентрация определяемого вещества.

Коэффициент  $k$  зависит от температуры, величины стока смещения, природы вещества, длины волны падающего света, концентрации.

С увеличением концентрации вещества ( $c > 10^{-4}$  моль/л) линейная зависимость интенсивности излучения от концентрации нарушается: возникает «*тушение флуоресценции*» (уменьшение излучения). Это явление обратимо и при разбавлении концентрированных растворов линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации восстанавливается.

С повышением температуры наблюдается тушение излучения, оптимальная температура для анализа 20—30 °С.

Интенсивность флуоресцентного излучения может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями. К наиболее активным тушителям люминесценции относятся: тяжелые анионы и катионы (K, Br<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и др.), парамагнитные ионы и молекулы (Mn<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub> и др.), молекулы растворителя.

**Объекты флуориметрии.** Флуоресцируют вещества, имеющие циклические структуры с сопряженными двойными связями; внутрикомплексные соединения ионов металлов (Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и др.) с органическими реагентами (8-оксихинолин, ацетилацетон). Интенсивно флуоресцирует большинство полициклических ароматических соединений, которые относятся к основным загрязнителям воздуха. Так, одним из наиболее известных канцерогенных ароматических углеводородов является 3,4-бензпирен.

Метод определения бензпирена в присутствии других ароматических углеводородов основан на использовании серной кислоты в качестве растворителя. В этой кислоте бензпирен находится в виде катиона, который дает интенсивную полосу поглощения при длине волны 520 нм. Некоторые другие ароматические углеводороды имеют при длине волны 520 нм менее интенсивные полосы поглощения, но ни одно из них (кроме бензпирена) не дает флуоресцентного излучения с длиной волны 545 нм.

Флуориметрические методы используют при анализе пищевых продуктов и лекарственных средств для определения малых количеств биологически активных веществ: витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, С, никотиновой кислоты и ее производных, антибиотиков, гормонов и др.

Например, количественное определение тиамин (витамина В<sub>1</sub>) основано на его окислении в тioxром — желтый пигмент, который имеет интенсивную синюю флуоресценцию при облучении ультрафиолетовыми лучами.

Флуориметрию широко применяют в анализе сельскохозяйственной продукции. Сортной люминесцентный анализ используют для сортировки семян, определения подделок и фальсификаций. В табл. 25.2 приведены примеры определения качества пищевых продуктов методом флуориметрии.

Таблица 25.2

**Люминесцентный анализ при определении качества продуктов питания**

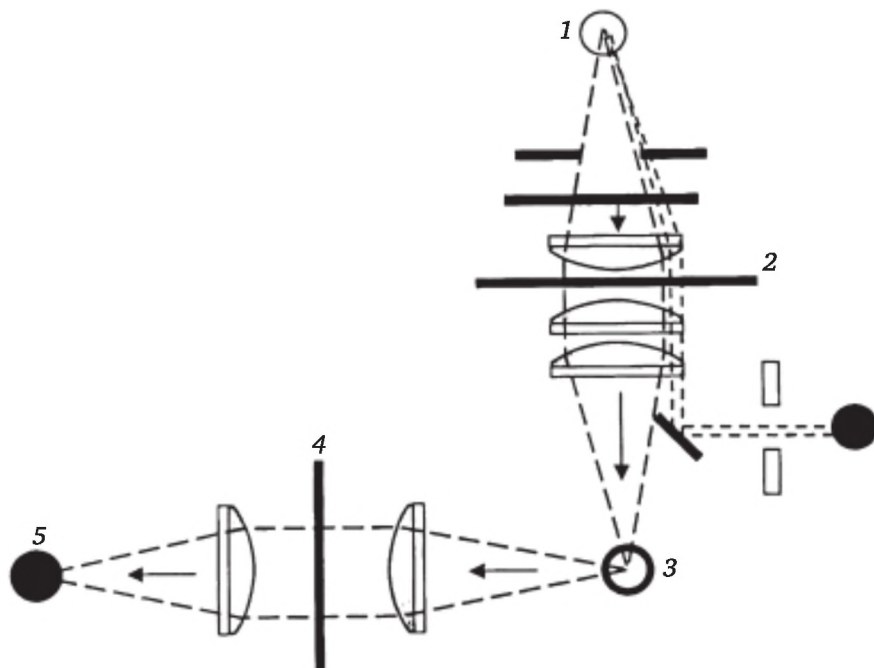
Вид продукции	Цвет люминесценции
Говядина	Темно-красный или красно-фиолетовый (бархатистый)
Баранина	Темно-коричневый
Свинина	Розовый с коричневым оттенком
Телятина	Светло-коричневый
Кости, сухожилия, хрящи	Голубой
Жир	Светло-желтый
Масло сливочное	От бледно- до ярко-желтого
Маргарин	Бледно-розовый
Сало растительное	Интенсивно-голубой
Картофель (срез): здоровый	Желтоватый с разными оттенками
подмороженный	Беловатый
пораженный: фитофторозом	Голубоватый, интенсивный
кольцевой гнилью	Зеленоватый
вирусным заболеванием	Различной окраски по сосудистой части
Лук: (разрез) здоровый	Бледно-синий
пораженный серой гнилью	Желтовато-белый
Мандарины (срез): здоровые	Темно-оранжевый с фиолетовым оттенком
пораженные голубой плесенью	Темно-синие пятна с голубой и желтой каймой

Приборы для измерения флуоресценции аналогичны фотоколориметрам и спектрофотометрам молекулярно-абсорбционной спектроскопии, но имеют два вида светофильтров. Первичный свето-

фильтр стоит на пути падающего света (как в фотоколориметре). Вторичный светофильтр стоит после кюветы и выборочно пропускает только максимальную длину волны флуоресцентного излучения (рис. 25.5).

Вторичный светофильтр и регистратор флуоресцентного излучения расположены в приборе под углом к кювете, в которой находится проба. Аналогичное расположение регистрирующего микроамперметра в нефелометрах.

Промышленность выпускает приборы двойного назначения: нефелометры-флуориметры. Флуориметрический метод используют при определении концентраций до  $10^{-8}$  моль/л (или 0,001 мкг/мл).



**Рис. 25.5. Основные узлы флуориметра:**

1 — источник возбуждения; 2 — первичный светофильтр; 3 — анализируемый образец; 4 — вторичный светофильтр; 5 — регистратор флуоресцентного излучения

## 25.5. Спектроскопия диффузного отражения (СДО)

Метод СДО основан на измерении количества света, отраженного твердым образцом:

$$R = I / I_0, \quad (25.6)$$

где  $R$  — диффузное отражение;  $I$  — интенсивность света, отраженного от образца;  $I_0$  — интенсивность падающего на образец света.



Отраженный свет состоит из двух компонентов: зеркальное отражение (нормальное) и диффузное отражение.

Диффузное отражение зависит от ряда факторов: размера частиц образца; влажности образца; зеркального отражения. Для устранения влияния зеркального отражения исследуемый образец разбавляют не поглощающим излучением стандартом (например,  $MgO$ ).

Для бесконечно толстого слоя частиц диффузное отражение связано с оптическими характеристиками образца (уравнение Кубелки — Мунка):

$$F = (1 - R)^2 / 2R = \beta / S, \quad (25.7)$$

где  $F$  — функция Кубелки — Мунка;  $\beta$  — коэффициент поглощения;  $S$  — коэффициент рассеяния света.

Функция  $F$  линейно связана с концентрацией  $c$  определяемого вещества (сорбата):

$$F = 2,3\epsilon - c / S, \quad (25.8)$$

где  $\epsilon$  — молярный показатель поглощения сорбата;  $c$  — концентрация сорбата.

Спектроскопия диффузного отражения находит практическое применение для определения в воде и воздухе: тяжелых металлов; поверхностно-активных веществ; суммарного содержания окислителей и различных загрязнителей.

Наиболее широко применяется сорбционно-фотометрический метод. Он основан на концентрировании определяемого соединения сорбентом (образуются окрашенные соединения на его поверхности) и последующем измерении диффузного отражения полученного твердого образца.

На рис. 25.6 приведены спектры диффузного отражения малахитового зеленого, полученные разными способами.

Для измерения интенсивности спектров диффузного отражения применяют спектрофотометры, фотоколориметры и флуориметры, имеющие приставки для твердых образцов.

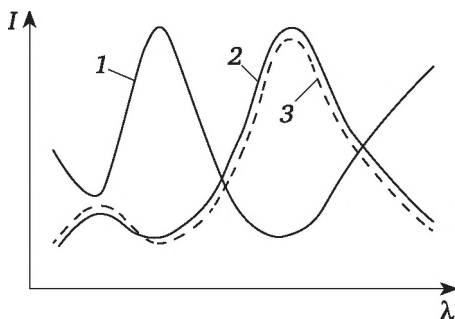


Рис. 25.6. Спектры диффузного отражения малахитового зеленого:

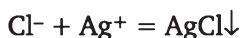
1, 2 — сорбированного на кремнеземе; 3 — раствора малахитового зеленого

## 25.6. Лабораторные работы

### Работа 25.6.1. Турбидиметрическое определение хлорид-ионов в воде

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Освоить методику турбидиметрических определений. Определить содержание хлорид-ионов в водопроводной воде.

1.2. *Сущность метода.* Определение хлорид-ионов основано на реакции осаждения хлоридов нитратом серебра:



При малых концентрациях хлорид-ионов выпадение осадка не происходит, а возникает помутнение раствора. Светопоглощение взвешенными частицами измеряют на фотоколориметрах-нефеломерах. Для стабилизации суспензии используют стабилизаторы.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* фотоколориметр (КФК-3, КФК-2); кюветы,  $l = 1$  см, 2 шт.; мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup> — 6 шт.; мерная пробирка; KCl, «х. ч»; раствор AgNO<sub>3</sub>, 0,005 М; раствор HNO<sub>3</sub>, 0,1 М; раствор желатина, 0,5 %-ный.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление стандартного первичного раствора хлорида калия.* Взвешивают на аналитических весах 0,1 г KCl, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки (воду предварительно проверяют на отсутствие хлорид-иона нитратом серебра).

2.2. *Расчет титра стандартного первичного раствора по хлорид-иону.* Рассчитывают титр стандартного раствора по хлориду калия:

$$T_1 = m / V,$$

где  $T_1$  — титр хлорида калия, г/см<sup>3</sup>;  $m$  — навеска хлорида калия, г;  $V$  — общий объем раствора, см<sup>3</sup>.

Рассчитывают концентрацию хлорида калия:

$$c_{\text{ст}} = (T_1 \cdot 1000) / M,$$

где  $M$  — молярная масса хлорида калия, г/моль.

Рассчитывают титр раствора по хлорид-иону  $T_1(\text{Cl}^-)$ :

$$T_1(\text{Cl}^-) = (M(\text{Cl}^-) \cdot c_{\text{ст}}) / 1000,$$

где  $M(\text{Cl}^-)$  — молярная масса хлорид-иона, г/моль.

2.3. *Приготовление серии стандартных образцов.* В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой (или из бюретки) стандартный первичный раствор хлорида калия соответственно: 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 см<sup>3</sup>. Затем в каждую колбу добавляют 10 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора азотной кислоты, 2 мл 0,5 %-ного раствора желатина, дистил-

лированной воды до половины объема колбы, 10 см<sup>3</sup> 0,005 М раствора AgNO<sub>3</sub>, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр стандартных образцов по хлорид-иону T<sub>ст</sub>(Cl<sup>-</sup>):

$$T_{\text{ст}}(\text{Cl}^-) = (T_1(\text{Cl}^-) \cdot V_1) / 50,$$

где T<sub>1</sub>(Cl<sup>-</sup>) — титр стандартного первичного раствора по хлорид-иону (см. п. 2.2); V<sub>1</sub> — объем первичного раствора хлорида калия, взятого для приготовления стандартного образца.

2.4. *Приготовление «холостой» пробы.* В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят 10 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора HNO<sub>3</sub>, 2 см<sup>3</sup> 0,5 %-ного раствора желатина, 10 см<sup>3</sup> 0,005 М AgNO<sub>3</sub>, доводят дистиллированной водой до метки.

2.5. Составление таблицы для записи данных.

**Результаты определения оптической плотности**

Исследуемые системы	№ п/п	T <sub>ст</sub> (Cl <sup>-</sup> ), г/см <sup>3</sup>	Оптическая плотность D		
			1	2	среднее
Серия стандартных образцов	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
Водопроводная вода	1				
	2				
	3				
	4				
	5				

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Подготовка прибора к работе.* Ознакомиться с устройством фотоэлектроколориметра-нефелометра, правилами работы на нем. Включить прибор в сеть. Установить зеленый светофильтр (λ = 540 нм).

3.2. *Измерение оптической плотности стандартных образцов.* В кювету толщиной слоя 1 см наливают 1-й стандартный образец, а в другую — «холостую» пробу. Кюветы устанавливают в кюветное отделение согласно правилам измерения оптической плотности на фотоколориметре. Настраивают прибор на «нуль» по «холостой» пробе, затем измеряют оптическую плотность стандартных образцов. В каждой пробе измерения проводят дважды. Данные заносят в таблицу.

3.3. *Подготовка проб воды к анализу.* В пять мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят по 20 мл водопроводной воды. Затем добавляют в каждую колбу реагенты: 10 мл 1 М HNO<sub>3</sub>, 2 мл 0,5 %-го раствора желатина, 10 мл 0,005 М раствора AgNO<sub>3</sub>. Доводят суспензии до метки в колбе дистиллированной водой и перемешивают.

3.4. *Измерение оптической плотности в пробах воды.* Используют ту же холостую пробу и те же кюветы. В каждой пробе измеряют оптическую плотность дважды.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* По средним значениям оптической плотности стандартных образцов строят градуировочный график в координатах: «оптическая плотность  $D$  — титр стандартных образцов по хлорид-иону  $T_{\text{ст}}(\text{Cl}^-)$ ».

4.2. *Определение титра хлорид-иона в пробах воды  $T_{\text{в}}(\text{Cl}^-)$ .* По градуировочному графику находят титр хлорид-иона в анализируемом растворе  $T_{\text{в}}(\text{Cl}^-)$ , исходя из среднего значения оптической плотности проб воды.

4.3. *Расчет содержания хлорид-ионов в 1 л воды  $m(\text{Cl}^-)$ :*

$$m(\text{Cl}^-) = T_{\text{в}}(\text{Cl}^-) \cdot 1000 \cdot 2,5,$$

где  $T_{\text{в}}(\text{Cl}^-)$  — титр воды по хлорид-иону, г/см<sup>3</sup>; 2,5 — коэффициент перерасчета (было прилито 20 см<sup>3</sup> в колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>).

4.4. *Расчет погрешности анализа.* Рассчитывают абсолютную ошибку, среднее квадратичное отклонение, дисперсию средней арифметической и относительную ошибку по результатам оптической плотности проб воды ( $n = 5$ ).

5. **Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

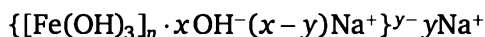
Рассматривают факторы, влияющие на точность турбидиметрических определений.

Указывают область применения этого метода в агрохимии и почвоведении.

## **Работа 25.6.2. Нефелометрическое определение концентрации золя гидроксида железа в почвенной вытяжке**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Понять процессы, формирующие аналитический сигнал в нефелометрии. Освоить нефелометрический метод исследований. Определить концентрацию золя гидроксида железа(III) в почвенной вытяжке.

1.2. *Сущность метода.* Определение основано на извлечении железа(III) из почвы в виде золя в щелочной среде:



Интенсивность светорассеяния частицами золя измеряют на фотометре-нефелометре.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* фотометр-нефелометр с набором светофильтров; кюветы,  $l = 3\text{ см}$ ; электроплитка; конические колбы вместимостью  $200\text{ см}^3$ , 10 шт.; цилиндр мерный вместимостью  $100\text{ см}^3$ ; бюретка вместимостью  $25\text{ см}^3$ , раствор  $\text{FeCl}_3$ , 2 %-ный; раствор  $\text{NaOH}$ , 0,1 М; почвенный образец; фильтры «белая лента»; воронки, 2 шт.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление стандартных образцов.* В шесть конических колб вместимостью  $200\text{ см}^3$  приливают по  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды и нагревают до кипения. В кипящую воду добавляют по каплям при помешивании 2 %-ный раствор хлорида железа: 1-я колба —  $15\text{ см}^3$ , 2-я —  $10\text{ см}^3$ , 3-я —  $5\text{ см}^3$ , 4-я —  $3\text{ см}^3$ , 5-я —  $1,5\text{ см}^3$ , 6-я —  $0,75\text{ см}^3$ . В процессе гидролиза хлорида железа образуется золь гидроксида железа(III) с концентрацией (%): 0,75; 0,50; 0,25; 0,15; 0,10; 0,05.

2.2. *Приготовление почвенной вытяжки.* В три конические колбы вместимостью  $200\text{ см}^3$  переносят навески почвы (по 10 г). В каждую колбу приливают по  $100\text{ см}^3$  0,1 М раствора гидроксида натрия. Нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин (на электроплитке). Дают раствору отстояться, остыть. Затем вытяжку фильтруют через фильтр «белая лента». Фильтрат должен быть прозрачным!

2.2. *Подготовка прибора к работе.* Изучают устройство прибора, правила работы по измерению светорассеяния. Включают прибор в сеть и настраивают по светофильтру № 4.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Выбор оптимального светофильтра.* Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна длине волны падающего излучения, поэтому для повышения точности анализа необходимо выбрать светофильтр. Выбор светофильтра производится следующим образом. После проверки работоспособности прибора светофильтр № 4 заменяют светофильтром № 1. Через 5 мин прибор настраивают на «ноль» по растворителю (дистиллированная вода) для измерения светорассеяния. Затем растворитель заменяют стандартным образцом максимальной концентрации и вращением ручек «установка 100» и «чувствительность» стрелку прибора совмещают с конечной отметкой шкалы (при необходимости повышения чувствительности включают кнопку «Флуориметр»). После этого приступают к измерению светорассеяния остальных стандартных образцов в порядке уменьшения концентрации.

Таким же образом измеряют светорассеяние при всех шести светофильтрах. Данные заносят в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость светорассеяния от длины волны

Светофильтр	$\lambda$ , нм	Интенсивность светорассеяния $I$ , мкА					
		$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
1	420						
2	480						

Окончание табл. 1

Светофильтр	$\lambda$ , нм	Интенсивность светорассеяния $I$ , мкА					
		$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
3	540						
4	560						
5	620						
6	720						

По полученным данным строят спектры светорассеяния в координатах: «интенсивность светорассеяния  $I$ , мкА — длина волны  $\lambda$ , нм». Для измерения рассеяния почвенной вытяжки выбирают светофильтр, при котором наблюдается максимальная интенсивность светорассеяния в образцах средней концентрации (3, 4).

3.2. *Измерение светорассеяния золя почвенной вытяжки.* Устанавливают в прибор выбранный светофильтр, настраивают прибор на «0» по растворителю (дистиллированная вода). Затем заменяют растворитель на исследуемый золь и измеряют светорассеяние каждой пробы дважды. Данные заносят в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерения светорассеяния почвенной вытяжки и стандартных образцов

Объект исследования	№ п/п	Интенсивность светорассеяния $I$ , мкА		
		1	2	среднее
Почвенная вытяжка	1			
	2			
	3			
Стандартные образцы	$c_1$			
	$c_2$			
	$c_3$			
	$c_4$			
	$c_5$			
	$c_6$			

Затем измеряют светорассеяние стандартных образцов в порядке увеличения концентрации; результаты заносят в табл. 2 и используют для построения градуировочного графика.

3.3. *Уборка рабочего места.* Прибор выключают из сети. Посуду и кюветы тщательно моют и сушат. Светофильтры и кюветы сдают лаборанту.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* Данные светорассеяния стандартных растворов при выбранном светофильтре заносят в табл. 2 и строят градуировочный



график в координатах: по оси ординат — интенсивность светорассеяния  $I$ , мкА; по оси абсцисс — значения концентрации золя железа(III) с (%) в стандартных образцах: 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75.

4.2. *Определение концентрации золя почвенной вытяжки.* Пользуясь градуировочным графиком, по среднему значению интенсивности светорассеяния проб почвы находят концентрацию золя гидроксида железа(III) в почвенной вытяжке.

4.3. *Расчет абсолютной и относительной погрешности нефелометрических измерений.* Абсолютную и относительную погрешности измерений рассчитывают по результатам интенсивности светорассеяния трех проб почвы ( $n = 3$ ).

5. **Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач. Указывают причины возможных ошибок. Рассматривают факторы, влияющие на точность нефелометрических измерений.

## Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность спектроскопии рассеяния?
2. Какова сущность метода турбидиметрии? Перечислите достоинства и недостатки метода.
3. В чем отличие нефелометрии от турбидиметрии? Укажите область применения нефелометрического метода.
4. Какие процессы лежат в основе молекулярной флуоресценции?
5. В чем сущность закона Стокса?
6. На чем основан количественный флуоресцентный анализ?
7. Какие факторы влияют на интенсивность флуоресценции? Что такое «тушение» люминесценции?
8. В чем преимущества молекулярной флуоресценции? Какие объекты анализа исследуют методом флуориметрии?
9. Каковы особенности флуориметров?
10. На чем основан метод спектроскопии диффузного отражения? Какова область применения этого метода?
11. Нарисуйте и опишите схему фотометра-нефелометра.
12. Изобразите схему флуориметра. В чем его отличие от фотоколориметра?

## Раздел III

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## Глава 26

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

#### 26.1. Понятия и термины электрохимии

В основе электрохимических методов анализа лежат окислительно-восстановительные реакции на границе электрод/электролит.

*Электродом* в электрохимии называют материал, обладающий электронной проводимостью при погружении в раствор электролита.

На границе электрод/электролит возникает разность электростатических потенциалов — *электродный потенциал*. Символ —  $\varphi$  (фи), единица измерения — В (вольт).

Электродный потенциал зависит от ряда факторов:

- природы электрода;
- температуры;
- концентрации электролита;
- природы растворителя.

Зависимость потенциала от температуры ( $T$ ) и концентрации ( $c_i$ ) выражена в уравнении электродного потенциала (*уравнение Нернста*):

$$\varphi = \varphi^\circ + (RT / nF) \ln c_i, \quad (26.1)$$

где  $\varphi^\circ$  — стандартный электродный потенциал, В (приложения 6, 7);  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль);  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Подставив значения постоянных  $R$ ,  $n$  и  $T = 298$  К и заменив натуральный логарифм на десятичный, получим выражение

$$\varphi = \varphi^\circ + (0,059 / n) \ln c_i. \quad (26.2)$$

Кроме электродного потенциала в электрохимических методах анализа измеряют и другие физические величины: напряжение ( $E$ , В),

силу тока ( $I$ , А), количество электричества ( $Q$ , единица измерения — кулон, Кл), удельную электрическую проводимость ( $\kappa$ , единица измерения — сименс, Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>).

## 26.2. Классификация электрохимических методов анализа

При выполнении анализа используют функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого компонента в растворе либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества.

В соответствии с видом измеряемого параметра и условиями измерений известно много различных электрохимических методов анализа. Любой из параметров (ток, потенциал) можно в процессе проведения анализа задавать или измерять, что является основой многообразия электрохимических методов анализа. В табл. 26.1 дана классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру.

Таблица 26.1

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал $\phi$ , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток $I$ , мкА, мА	$I = f(E_{\text{налож}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества $Q$ , Кл	$I = \text{const}$ или $\phi = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость $\kappa$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	$I \sim 1000$ Гц	Кондуктометрия
Масса $m$ , г	$I = \text{const}$ или $\phi = \text{const}$	Электрогравиметрия

В агрохимическом анализе наиболее широко применяют потенциометрию, кондуктометрию, вольтамперометрию.

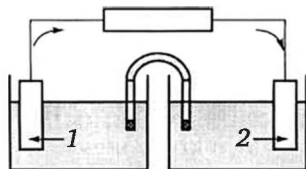
## 26.3. Электрохимическая ячейка

В электрохимических методах так или иначе используют уникальную способность окислительно-восстановительных реакций протекать не только при непосредственном контакте веществ, но и при их пространственном разделении солевым мостиком.

*Солевой мостик* (электролитический ключ) представляет собой трубку, наполненную концентрированным раствором электролита и погруженную своими концами в два других электролита, являющихся основными частями электрохимической ячейки (рис. 26.1).

Полная электрическая цепь состоит из электрохимической ячейки или цепи (пара электродов в растворе электролита) и внешней цепи (металлические проводники и измерительное устройство). Механизм

переноса электричества на различных участках цепи неодинаков. В электродах, а также внешних проводниках электричество переносится электронами. В данном примере они движутся в направлении от электрода-восстановителя 1 к электроду-окислителю 2. В растворе электричество переносят ионы, ионная проводимость на поверхности электродов переходит в электронную.



**Рис. 26.1. Электрохимическая ячейка:**

1 — электрод-восстановитель (Red); 2 — электрод-окислитель (Ox);  
3 — внешняя цепь; 4 — электролитический ключ

Измерительное устройство во внешней цепи может быть пассивным или активным. В последнем случае можно контролировать и даже регулировать направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции.

В рассматриваемой электрохимической ячейке (см. рис. 26.1) процессы окисления-восстановления протекают самопроизвольно. Такая ячейка служит источником электрической энергии, возникающей за счет протекания в ней химической реакции. Электрохимическую ячейку, в которой химическая энергия переходит в электрическую, называют *гальваническим элементом*. Роль измерительного устройства здесь заключается только в том, что оно должно пропускать или не пропускать электроны во внешнюю цепь. Если электроны не будут проходить во внешнюю цепь ( $I = 0$ ), то в этом случае электрохимическую ячейку можно использовать для измерения потенциала (см. табл. 26.1).

Эту же ячейку можно подсоединить к внешнему источнику напряжения, т. е. заменить пассивный инструмент во внешней цепи активным. В этом случае, приложив достаточное напряжение, можно изменить направление окислительно-восстановительной реакции и заставить протекать ток в противоположном направлении. Электрохимическую ячейку, являющуюся потребителем энергии, необходимой для протекания в ней химической реакции, называют *электролитической ячейкой*.

В электрохимических методах анализа используют оба типа ячеек.

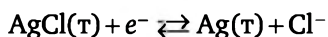
Независимо от режима работы ячейки один из электродов должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого вещества. Такой электрод называют *индикаторным* или *рабочим* (измерительным). Чтобы устранить возможность взаимодействия электрода с компонентами исследуемого раствора, индикаторный электрод изготавливают из благородного металла (платина, золото, ртуть) или химически инертных электропроводящих материалов (графит, стеклоуглерод). В зависимости от конкретного назначения индикаторные

электроды могут быть изготовлены из различных материалов и иметь разную форму и размер.

Второй электрод в электрохимической ячейке называют *электродом сравнения*. Потенциал электрода сравнения должен быть устойчив, воспроизводим и независим от состава раствора, в который он погружен. Он не должен изменяться при протекании через ячейку небольших токов.

В качестве электродов сравнения обычно используют хлоридсеребряный и каломельный электроды (рис. 26.2).

**Хлоридсеребряный электрод.** Основной его частью является погруженная в раствор хлорида калия серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра. В основе работы электрода лежит окислительно-восстановительная полуреакция:



В соответствии с уравнением Нернста потенциал хлоридсеребряного электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе:

$$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^{\circ} - 0,059 \lg \varphi_{\text{Cl}}, \quad (26.3)$$

где  $\varphi_{\text{хс}}^{\circ}$  — стандартный электродный потенциал хлоридсеребряного электрода, В;  $\alpha$  — активность хлорид-ионов, моль/л.

При 25 °С потенциал хлоридсеребряного электрода равен 0,222 В (относительно стандартного водородного электрода) и воспроизводится с точностью  $\pm 0,02$  мВ.

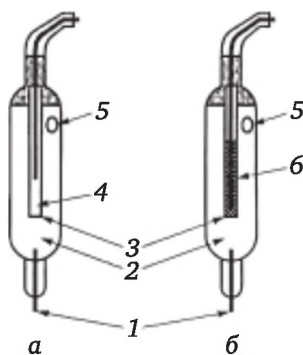
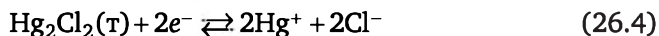


Рис. 26.2. Электроды сравнения: хлоридсеребряный (а) и каломельный с двойным солевым мостиком (б):

1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с испытуемым раствором; 2 — внешний раствор KCl (нас.); 3 — отверстие для контакта; 4 — внутренний раствор KCl (нас.), AgCl (т); 5 — отверстие для ввода раствора KCl; 6 — паста смеси  $\text{HgCl}_2$ , Hg и KCl (нас.)

**Каломельный электрод.** В основе его работы лежит окислительно-восстановительная полуреакция:



Потенциал электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе, контактирующем с пастой из металлической ртути и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При изготовлении каломельного электрода удобно использовать насыщенный раствор хлорида калия. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,242 В (относительно стандартного водородного электрода) и воспроизводится с точностью  $\pm 0,01$  мВ.

Хлоридсеребряный и каломельный электроды относятся к электродам с двойным солевым мостиком. Для их изготовления используют два раствора: внутренний — с постоянной концентрацией потенциалопределяющих ионов, и внешний, который служит для снижения диффузионного потенциала в месте контакта с анализируемым раствором и, кроме того, является солевым мостиком.

Диффузионный потенциал возникает в месте соприкосновения различающихся по составу растворов и обусловлен различием скоростей, с которыми ионы пересекают образовавшуюся жидкостную границу. На рис. 26.3 изображена упрощенная схема, объясняющая возникновение диффузионного потенциала.

Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из концентрированного раствора (а) диффундируют в более разбавленный (б). Поскольку разность концентраций фиксирована, скорость перемещения ионов через жидкостную границу зависит от их подвижностей. Ионы  $\text{H}^+$  почти в 5 раз подвижнее ионов  $\text{Cl}^-$  и намного быстрее пересекают границу. В результате жидкостная граница со стороны разбавленного раствора заряжается положительно (за счет ионов  $\text{H}^+$  раствора), а со стороны более концентрированного — отрицательно (за счет отстающих ионов  $\text{Cl}^-$ ). В результате пространственного разделения зарядов возникает разность потенциалов, которая достаточно велика, чтобы скомпенсировать способность ионов  $\text{H}^+$  диффундировать быстрее ионов  $\text{Cl}^-$ , и через некоторое время они начнут пересекать границу с одинаковыми скоростями. Это устойчивое значение разности потенциалов и есть диффузионный потенциал ( $\phi_i$ ).

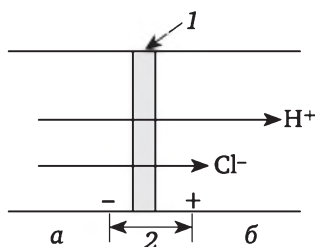


Рис. 26.3. Схема возникновения диффузионного потенциала ( $\phi_i$ ):

а — 1 М раствор  $\text{HCl}$ ; б — 0,1 М раствор  $\text{HCl}$ ; 1 — жидкостная граница;

2 — диффузионный потенциал  $\phi_i$

Диффузионный потенциал может достигать нескольких десятков милливольт, и если ничего не предпринять, это внесет недоверность



в результаты измерения, потому что он входит в величину измерительного потенциала ячейки. Его можно снизить до очень небольшой величины, если использовать солевой мостик, например насыщенный раствор KCl или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## 26.4. Обратимость электрохимических реакций

В методах, основанных на измерении потенциала, и в методах, основанных на измерении тока, удобно иметь дело с обратимыми окислительно-восстановительными системами.

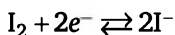
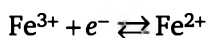
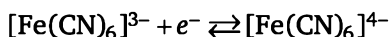
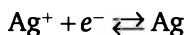
Для равновесной системы к оценке обратимости можно подойти с позиции термодинамики, поэтому в качестве критерия используют подчиняемость поведения системы уравнению Нернста для окислительно-восстановительного потенциала:

$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (26.5)$$

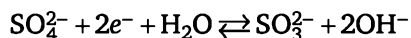
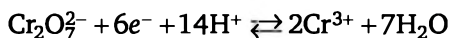
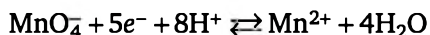
где  $\varphi^\circ_{\text{Ox/Red}}$  — стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары;  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  — активности окислительной и восстановительной форм.

Если все участники окислительно-восстановительной системы подчиняются уравнению Нернста, то такую систему называют *обратимой* или *нернстовской*.

Примеры обратимых окислительно-восстановительных систем:



Некоторые окислительно-восстановительные системы, например,



не подчиняются уравнению Нернста ни при каких концентрациях окисленной или восстановленной форм. Такие системы называются *необратимыми*.

Если через внешнюю цепь электрохимической ячейки протекает ток, то система выходит из состояния равновесия и потенциал электрода

отклоняется от равновесного значения, которое он имел в отсутствие тока. Это вызывается рядом причин.

Во-первых, для прохождения тока необходимо преодолевать сопротивление ионов двигаться к аноду или к катоду. Возникающее омическое падение напряжения  $IR$  изменяет потенциал электрода и вызывает его поляризацию.

Во-вторых, при протекании тока соотношение концентраций электроактивного вещества на поверхности электрода изменяется по сравнению с концентрацией в объеме раствора электролита. Вследствие этого потенциал электрода изменяется (по сравнению с равновесным). Это явление называют *концентрационной поляризацией*.

В-третьих, если скорость переноса электронов мала, то возникает перенапряжение или *кинетическая поляризация* и для преодоления энергетического барьера протекающей на электроде реакции ему нужно сообщить дополнительную энергию.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какой принцип положен в основу классификации электрохимических методов анализа?

2. Что такое электродный потенциал? Какие факторы влияют на его величину?

3. В чем сущность работы электрохимической ячейки, гальванической цепи?

4. Каково назначение индикаторных электродов?

5. Какие электроды называют электродами сравнения и какие требования к ним предъявляются?

6. Какая реакция протекает на границе хлоридсеребряного электрода и электролита?

7. Рассчитайте pH раствора, если платиновый электрод, погруженный в этот раствор с добавлением в него хингидрона, имеет потенциал по отношению к каломельному  $+189$  мВ ( $\varphi_{\text{Х}}^{\circ} = 703$  мВ;  $\varphi_{\text{К}}^{\circ} = 247$  мВ).

Ответ: pH 4,6 (или с поправкой на температуру 4,62).

8. Рассчитайте концентрацию СГ в растворе, если хлоридсеребряный электрод, погруженный в этот раствор при  $30^{\circ}\text{C}$ , имеет потенциал  $208$  мВ ( $\varphi_{\text{ХС}}^{\circ} = 290$  мВ).

Ответ:  $4,8333$  моль/л.

9. Какие электрохимические реакции называют обратимыми?

10. В чем сущность уравнения Нернста?

## Глава 27

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 27.1. Сущность метода, область его применения

**Потенциометрический анализ** основан на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, или, иначе говоря, на определении концентрации иона по электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента.

Для потенциометрического анализа используют гальванические элементы, состоящие из индикаторного электрода и электрода сравнения. Потенциал первого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, а потенциал второго не чувствителен к концентрации этого иона. Поэтому ЭДС гальванической цепи зависит только от концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) иона в растворе.

В потенциометрическом анализе различают метод *прямой потенциометрии* и метод *потенциометрического титрования*.

**Прямая потенциометрия** предполагает измерение электродного потенциала (точнее, ЭДС гальванического элемента), по которому можно определить концентрацию (или активность) потенциалоопределяющего иона в растворе. Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют (настраивают) электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалоопределяющего иона.

Прямая потенциометрия широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Появление ионоселективных мембран, пропускающих ионы только одного вида, привело к разработке методов потенциометрического определения других ионов, например катионов натрия, калия, аммония, а также хлорид-, бромид-, нитрат-анионов с помощью специальных иономеров. Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов в пределах от нескольких моль/л до  $10^{-6}$  моль/л.

К преимуществам прямой потенциометрии относятся: неизменность концентрации анализируемого раствора в процессе определения; возможность работы с малыми объемами разбавленных растворов; возможность автоматизации измерений используется в агрохимической службе, при контроле технологических процессов и изучении биологических систем.

Прямая потенциометрия широко применяется в агрохимических и почвенных лабораториях для определения pH мутных и окрашенных растворов. Потенциометрия незаменима также в технохимическом контроле пищевых производств. На использовании потенциометрии основаны приборы автоматического контроля и регулирования процессов химической технологии. Кроме того, потенциометрический анализ необходим при биологических и медицинских исследованиях.

## 27.2. Потенциометрическое титрование

**Потенциометрическое титрование** — это способ определения конечной точки титрования (точки эквивалентности) по резкому изменению ЭДС, измеряемой в цепи. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации определяемых ионов и резко изменяется в точке эквивалентности.

Измеряют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования в зависимости от объема прибавленного титранта. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования и определяют объем израсходованного титранта в конечной точке титрования.

Титрант прибавляют равными порциями, каждый раз измеряя разность потенциалов, в конце титрования (вблизи ТЭ) титрант прибавляют по каплям.

**Кривые потенциометрического титрования (рис. 27.1).** Кривая потенциометрического титрования — это графическое изображение изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объема прибавленного титранта.

Кривые потенциометрического титрования строят в различных координатах: интегральные кривые титрования в координатах  $E — V_T$  (рис. 27.1, а); дифференциальные кривые титрования — в координатах  $dE / dV — V_T$  и  $d^2E / dV^2 — V_T$  (рис. 27.1, б).

На рис. 27.1 приведены схематически различные типы кривых потенциометрического титрования.

По построенным кривым титрования определяют объем титранта  $V_T$  в конечной точке титрования, как это показано на рис. 27.1.

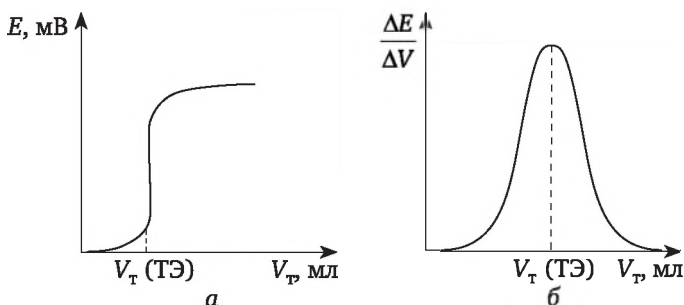


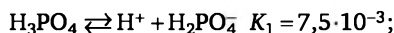
Рис. 27.1. Виды кривых потенциометрического титрования:  
а — интегральная кривая; б — дифференциальная кривая

Определив объем титранта по кривой титрования, рассчитывают концентрацию определяемого вещества  $c(x)$  по уравнению титриметрии (см. кн. 1, гл. 16):

$$c(x) = (c_T \cdot V_T) / V(x).$$

**Титрование многокомпонентных смесей.** Кислотно-основное титрование смеси кислот (или оснований) возможно при условии: константы диссоциации определяемых компонентов должны различаться более чем в 1000 раз.

#### Пример



На кривой титрования ортофосфорной кислоты будут четко зафиксированы два скачка: 1 — до  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 2 — до  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Скачок потенциала резко уменьшается:

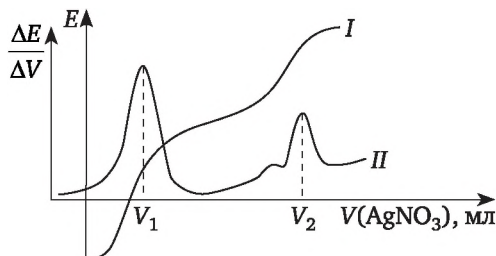
- с понижением степени диссоциации;
- с разбавлением раствора;
- с разбавлением титранта.

При титровании слабых кислот применяют концентрированные (до 1 М) титранты.

**Осадительное титрование в потенциометрии.** Потенциал индикаторного электрода в этом виде титрования зависит от растворимости осадка:

$$\varphi = 0,059 \lg \text{ПР}, \quad (27.1)$$

где ПР — произведение растворимости.



**Рис. 27.2. Кривая потенциометрического титрования смеси иодид- и хлорид-ионов:**

*I* — интегральная кривая; *II* — дифференциальная кривая;

$V_1$  — конечная точка титрования (КТТ) иодид-ионов;

$V_2$  — КТТ хлорид-ионов

**Пример**

$$PP(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10};$$

$$PP(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}.$$

В смеси иодид-ионы оттитровываются в первую очередь, хлорид-ионы — во вторую.

Кривая потенциометрического титрования смеси иодид- и хлорид-ионов нитратом серебра изображена на рис. 27.2.

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед обычным титрованием:

- не требуется использование индикаторов;
- возможно титрование многокомпонентных систем;
- титрование можно вести в мутных и окрашенных средах;
- возможна автоматизация процесса титрования.

### 27.3. Аппаратура потенциометрии

Измерить потенциал отдельно взятого электрода невозможно, поэтому для измерения электродного потенциала используют систему, состоящую из двух электродов. Один из них, электрод сравнения, должен быть нечувствительным к ионам раствора, потенциал его постоянен, заранее известен и не зависит от состава раствора. Чаще других электродов сравнения используют насыщенный хлоридсеребряный электрод (рис. 26.2).

#### 27.3.1. Индикаторные электроды

В качестве индикаторных электродов (ИЭ) используют электроды с функцией, соответствующей определяемому иону.

Требования к ИЭ:

- химическая инертность;
- неполяризуемость;
- обратимость электродной реакции;
- быстрое установление равновесия электродной и химической реакций.

К основным метрологическим характеристикам индикаторных электродов относятся следующие показатели.

*Время отклика* — время достижения показаний стабильного потенциала, ~30 с.

*Диапазон определяемых концентраций* — не менее 1 М —  $10^{-5}$  моль/л.

Специфичность электрода характеризуется коэффициентом селективности  $K_{ij}$ :

$$K_{ij} = \frac{c_i}{c_j}, \quad (27.2)$$



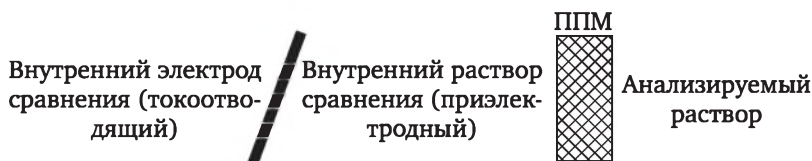
где  $c_i$  — концентрация определяемого иона;  $c_j$  — концентрация мешающего иона;  $K_{ij} < 1$  — электрод селективен к определяемому иону;  $K_{ij} = 1$  — электрод одинаково чувствителен к ионам;  $K_{ij} > 1$  — электрод более чувствителен к мешающему иону.

Изопотенциальная точка, характерная для электродов с водородной функцией — значение pH, при котором потенциал не зависит от температуры.

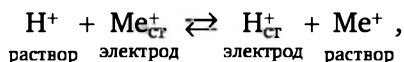
Подобно определению величины pH, представляющей собой десятичный логарифм активности иона водорода, взятый с обратным знаком,  $pH = -\lg a_{H^+}$ , определяют и логарифмы активности других ионов, обозначая их через  $pX$  ( $p$  — начальная буква слов *Potens* или *power* — показатель). Таким образом,  $pX = -\lg a_x$  где  $X = K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$  или  $NO_3^-, Cl^-, F^-$  и др.;  $a_x$  — активность этих ионов в растворах.

Измеряют  $pX$  при помощи электродных систем с ионоселективными индикаторными электродами (мембранными).

Мембранные электроды — это электроды, в которых селективная полупроницаемая мембрана (ППМ) отделяет анализируемый раствор от внутреннего раствора сравнения, содержащего потенциалопределяющие ионы:



На межфазных границах ионоселективных электродов происходят ионообменные реакции. Например, при погружении стеклянного электрода с водородной функцией в раствор происходит обмен ионов:



где  $Me^+$  — ионы щелочного металла (Li, Na, K).

Для определения активности иона в растворе используют два электрода, из которых один ионоселективный, а другой — электрод сравнения. Потенциал ионоселективного индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения зависит от активности определяемого иона в растворе и описывается уравнением Нернста.

Мембрана ионоселективного электрода проницаема только для определяемого вида ионов, поэтому при диффузии через нее ионов возникает электродный потенциал и устанавливается электрохимическое равновесие, препятствующее дальнейшему проникновению ионов во внутренний раствор. Равновесный потенциал ионоселективного электрода зависит от активности определяемого иона в растворе, поэтому достаточно измерить потенциал ионоселективного электрода (относительно хлоридсеребряного электрода сравнения), чтобы найти активность ( $pX$ ) иона в растворе.

В настоящее время промышленность выпускает ионоселективные электроды различного назначения (табл. 27.3). Среди них различают стеклянные твердые электроды (с гомогенной или гетерогенной мембраной); жидкостные электроды на основе жидких компонентов, анионов или хелатов и др.

Таблица 27.3

Характеристика некоторых ионоселективных электродов

Определяемый ион	Состав мембраны	Диапазон концентраций	Область pH, коэффициент чувствительности
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	10 <sup>-6</sup> — 1 М	pH 4 — 8, $k_{F^-, Cl^-} = 10^{-3}$
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-7</sup> — 1 М	pH 2 — 9, $k_{Br^-, Cu^{2+}} = 10^{-6}$
Br <sup>-</sup>	AgBr / Ag <sub>2</sub> S	5 · 10 <sup>-6</sup> — 1 М	pH 2 — 12, $k_{Br^-, Cl^-} = 5 \cdot 10^{-3}$
K <sup>+</sup>	Валиномицин	10 <sup>-5</sup> — 1 М	pH 2 — 11, $k_{K^+, Na^+} = 2,6 \cdot 10^{-4}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,10-Фенантролинат Ni	10 <sup>-5</sup> — 1 М	pH 2 — 12, $k_{NO_3^-, NO_2^-} = 6 \cdot 10^{-3}$
H <sup>+</sup>	Стекло состава SiO <sub>2</sub> — CaO — BaO — Cs <sub>2</sub> O — Li <sub>2</sub> O — La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH 0,5 — 14	$k_{H^+, Na^+} = 10^{-13}$

Используя ионоселективные электроды, определяют активность ионов в растворах — pH, pK, pNa, pNH<sub>4</sub>, pMg, pNO<sub>3</sub>, pCl, pF, активности других ионов, а также изучают окислительно-восстановительный потенциал различных сред (почвы, растительного материала и т. п.).

Современный стеклянный электрод для измерения pH изображен на рис. 27.3.

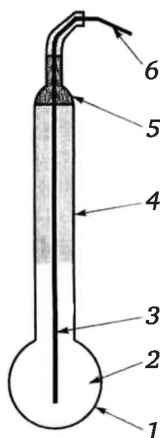


Рис. 27.3. Устройство индикаторного стеклянного электрода для измерения pH:

1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 — серебряная проволока; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод

Главная его часть — тонкая стеклянная мембрана в форме шарика, припаянная к стеклянной трубке. Для изготовления мембраны чаще других используют стекло, содержащее 22 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6 %  $\text{CaO}$ , 72 %  $\text{SiO}_2$ . Внутрь шарика наливают 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра, и вставляют серебряную проволочку, которая служит внутренним электродом сравнения.

Если стеклянный электрод длительное время выдержать в воде, то на обеих поверхностях мембраны образуется тонкий слой ( $\sim 10^{-4}$  мм) гидратированного геля. Все пустоты занимают ионы  $\text{H}^+$ , вытеснившие находившиеся там ионы натрия. Потенциал  $\varphi_{\text{ст}}$  хорошо вымоченного стеклянного электрода описывается уравнением

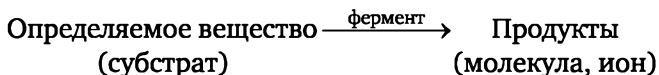
$$\varphi_{\text{ст}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (27.3)$$

Это означает, что электрод обладает водородной функцией и его можно использовать для измерения pH. Однако в сильноокислой и в сильнощелочной среде электрод дает неверный результат. Поэтому перед проведением измерений его калибруют по буферным растворам (приложение 5). Ошибка измерения pH щелочных растворов зависит и от сорта стекла.

*Жидкие мембраны* готовят, растворяя органическое ионное соединение (например, кальциевую соль эфира фосфорной кислоты) или нейтральное (например, валиномицин) соединение в органическом растворителе. Этот раствор наносят на пористый полимерный носитель. По конструкции электрод с жидкой мембраной похож на стеклянный. Важнейшими представителями электродов с жидкой мембраной являются Са-селективный электрод на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты  $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2\text{Ca}$  (R содержит от 8 до 16 атомов C) и К-селективный электрод на основе валиномицина.

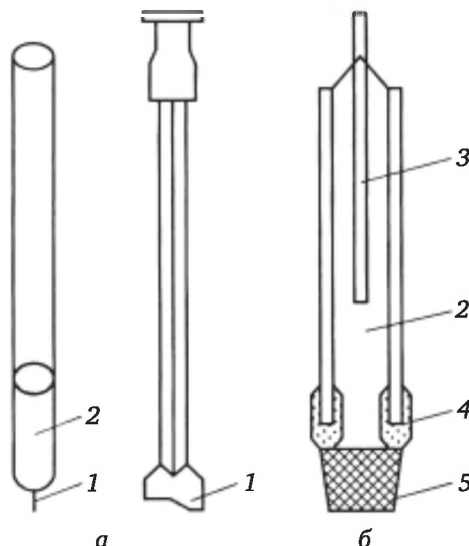
Сравнительно недавно созданы ферментные электроды. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК *ферментный электрод* — это ионоселективный электрод, покрытый слоем фермента, вызывающего реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов, молекул), обуславливающих отклик электрода.

В основе работы ферментного электрода лежит ферментативная реакция:



В результате образуется частица, за изменением концентрации которой можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды обладают высокой селективностью.

В потенциометрии используют еще один тип электродов — *окислительно-восстановительные*. Они представляют собой инертный электронный проводник, погруженный в раствор с разноименно заряженными ионами.



**Рис. 27.4. Индикаторный платиновый электрод:**

*а* — обычного типа; *б* — платинированный электрод Захарьевского;  
1 — платина; 2 — ртуть; 3 — медная проволока; 4 — слой платины;  
5 — менделеевская замазка

Различают две разновидности таких электродов:

- 1) потенциал зависит от концентрации ионов водорода;
- 2) потенциал не зависит от концентрации ионов водорода.

К первому виду относится хингидронный электрод, состоящий из платинового электрода, погруженного в насыщенный кислый раствор хингидрона:  $\text{Pt}/\text{хингидрон}, \text{HCl}$ .

Вторая разновидность — платиновый электрод (рис. 27.4), потенциал которого зависит только от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм определяемого вещества.

### 27.3.2. Измерительные устройства потенциометрии

Для измерения ЭДС потенциометрических ячеек используют специальные приборы (потенциометры, pH-метры, титраторы и др.). На рис. 27.5 представлена принципиальная схема прибора для измерения ЭДС. Работа прибора основана на преобразовании ЭДС электродной системы в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине.

В нашей стране долгое время использовался иономер ЭВ-74. Этот иономер был прост в управлении, легко настраивался, показания прибора отличались хорошей воспроизводимостью. В XXI в. ему на смену пришли иономеры типа «Экотест-2000», «Эксперт-001» и др.

«Экотест-2000 Т» представляет собой полноценный pH-метр-иономер-термооксиметр. Определяемые компоненты:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , БПК (биологическое поглощение кислорода).

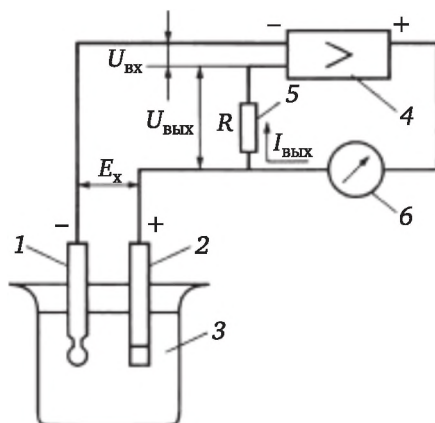


Рис. 27.5. Элементарная схема рН-метра:

- 1 — измерительный электрод (индикаторный); 2 — электрод сравнения;  
3 — контролируемый раствор; 4 — усилитель; 5 — сопротивление;  
6 — миллиамперметр

Иономер «Экотест 2000» предназначен для измерения концентрации различных ионов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.) в воде и водных вытяжках из почв, растительного материала и других объектов анализа.

На рис. 27.6 показан внешний вид анализатора.

Электроды иономера «Экотест-2000» описаны ниже.

**Электрод сравнения (вспомогательный).** В качестве электрода сравнения используют хлоридсеребряный электрод «ЭВЛ-1МЗ» или «Эсп-10103-3.5».

**Подготовка к работе:** через заливочное отверстие, расположенное в верхней части электрода, заливают пипеткой раствор  $\text{KCl}$  концентрацией 3,5 моль/л. Измерения можно проводить через 8 ч. Перед началом измерений следует открыть заливочное отверстие, промыть пористую мембрану дистиллированной водой.

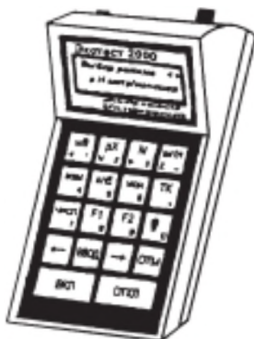


Рис. 27.6. Внешний вид измерительного преобразователя «Экотест-2000» (вид сверху)

Во время проведения измерений заливочное отверстие должно быть открыто.

**Электрод ионоселективный «Эком-рН».** Этот электрод предназначен для измерения величины рН в водных растворах, не образующих нерастворимые пленки или осадки на поверхности мембраны.

Значения координат изопотенциальной точки ( $pH_{и}$ ,  $E_{и}$ ):

$$pH_{и} = (1,7 \pm 0,3) \text{ ед. рН}; E_{и} = -(1953 \pm 25) \text{ мВ.}$$

*Подготовка к работе:*

- 1) снимают колпачок с мембраны электрода и погружают электрод в буферный раствор с рН 6,86 на 24 ч;
- 2) после вымачивания в буферном растворе электрод промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой;
- 3) между измерениями электрод хранят в дистиллированной воде;
- 4) при длительных перерывах в работе мембрану закрывают колпачком и хранят электрод в коробке.

**Электрод «Эком-NO<sub>3</sub>».** Предназначен для измерения активности (концентрации) нитрат-ионов в водных растворах, не образующих нерастворимые пленки или осадки на поверхности мембраны.

*Подготовка к работе.* Осторожно снимают колпачок с электрода, погружают электрод при комнатной температуре в 0,1 М раствор KNO<sub>3</sub> на 24 ч. После этого переносят электрод в 0,001 М раствор KNO<sub>3</sub>.

**Калибровка электрода:** готовят по описанной ниже методике стандартные растворы нитрата калия.

**Раствор № 1:** 10,11 г KNO<sub>3</sub> «х. ч.» растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л дистиллированной водой [ $c_1(\text{NO}_3^-) = 10^{-1}$  моль/л].

**Раствор № 2:** мерной пипеткой переносят 5 мл раствора № 1 в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают [ $c_2(\text{NO}_3^-) = 10^{-2}$  моль/л].

**Раствор № 3:** мерной пипеткой переносят 5 мл раствора № 2 в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают [ $c_3(\text{NO}_3^-) = 10^{-3}$  моль/л].

**Раствор № 4:** мерной пипеткой переносят 5 мл раствора № 3 в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают [ $c_4(\text{NO}_3^-) = 10^{-4}$  моль/л].

**Раствор № 5:** мерной пипеткой переносят 5 мл раствора № 4 в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают [ $c_5(\text{NO}_3^-) = 10^{-5}$  моль/л].

Измерение электродных потенциалов измерительного электрода «Эком-NO<sub>3</sub>» проводят относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, начиная с раствора № 5, т. е. в порядке возрастания концентрации (калибровку электродов — в порядке уменьшения рХ).

**Подготовка анализатора к работе.** В основу работы анализаторов положен метод построения градуировочного графика зависимости ЭДС



электродной системы от концентрации градуировочных (стандартных) растворов известной концентрации и последующего нахождения концентрации анализируемого раствора по измеренному в нем значению ЭДС электродной системы.

1. Подключают готовые к работе электроды в соответствии с разъемами на задней панели иономера «Экотест-2000»: «изм» — для измерительного электрода («Эком- $\text{NO}_3^-$ »; «Эком-рН»); «всп» — для электрода сравнения.

2. Подключают температурный датчик ТД к разъему «Т».

3. Готовят буферные растворы для калибровки измерительного электрода «Эком-рН»:  $\text{pH}_1$  1,65;  $\text{pH}_2$  6,86;  $\text{pH}_3$  9,18.

4. Готовят серию стандартных растворов для калибровки нитратного электрода «Эком- $\text{NO}_3^-$ ».

**Ионометрические измерения рН анализируемых растворов.** Последовательность операций описана ниже.

1. Включают анализатор, нажав кнопку «Вкл.». На дисплее появится надпись «Выбор режима, рН-метр — иономер».

2. Нажимают кнопку «Ион» и выбирают необходимый ион кнопками «◀» и «▶». Нажав кнопку «Ввод», вносят в память анализатора все необходимые параметры.

3. Нажимают кнопку «КЛБ», на дисплее появляется надпись:

«0.000pX рН»

«0.00mV n 1»

4. Входят в режим ввода параметров автоматической термокомпенсации, нажав кнопку «ТК».

5. Нажимают кнопку «Числ». На дисплее появится «Введите число». Набирают на клавиатуре число, соответствующее изопотенциальной точке в милливольтмах (для «Эком-рН» —  $1953 \pm 25$  мВ), и нажимают кнопку «Ввод». На дисплее появляется запрос: «Ввод изменения» «Да-Ввод, Нет-отмена».

6. Нажимают кнопку «Ввод», появляется надпись «Термокомпенсация». Нажимают повторно кнопки «Ввод» и «Числ». На дисплее появляется сообщение «Введите число». Набирают на клавиатуре число, соответствующее значению изопотенциальной точки (для «Эком-рН» — 1,7), и нажимают кнопку «Ввод». Появляется запрос: «Ввод изменения?» «Да-ввод, Нет-отмена». Нажимают «Ввод». Появится надпись «Термокомпенсация 1,700 рН».

7. Нажимают последовательно «Ввод» и «Отм». На дисплее появляется: «Выбор режима, рН-метр-иономер».

8. Ввод значения температуры раствора.

При работе в режиме термокомпенсации возможен ручной и автоматический ввод температуры. При ручном вводе температуры в анализируемый раствор вместе с электродами помещают термометр и вво-



дят в память прибора значение температуры, при котором проводятся измерения. При автоматическом вводе температуры подключают температурный датчик к разъему «Т» измерительного преобразователя и помещают его в анализируемый раствор вместе с электродами.

Для выбора ручного или автоматического ввода значения температуры входят в режим «рН-метр-иономер» и нажимают кнопку «ТК». Появится надпись:

«Ввод температуры»

«Автомат»

или: «Ввод температуры»

«Ручной»

При ручном вводе температуры с помощью кнопок «↵» и «®» устанавливают «Ручной» и нажимают кнопку «Числ», появится сообщение «Введите число».

Вводят значение температуры, например 20 °С, набрав число 20, и нажимают кнопку «Ввод». При этом прибор переходит в режим «рН-метр — иономер».

При автоматическом вводе значения температуры после нажатия кнопки «ТК» с помощью кнопок «↵» и «®» устанавливают «Автомат», нажимают кнопку «Ввод». При этом прибор возвращается в режим «рН-метр — иономер».

**Измерение ЭДС в режиме «Вольтметр (Eh)».** Использование анализаторов в качестве высокоомных милливольтметров позволяет применить различные методы определения параметров: метод добавок, потенциометрическое титрование, определение окислительно-восстановительного потенциала и др. В качестве измерительного электрода при измерении окислительно-восстановительных потенциалов используют платиновый электрод. Подключают его в гнездо «Изм», электрод сравнения — Эср-10103-3.5.

Для прямого измерения ЭДС электродной системы кнопками «↵» и «®» устанавливают режим «Вольтметр (Eh)». На дисплее появится надпись:

«Выбор режима» ↵ ® «Вольтметр (Eh)»

Нажимают кнопку «Изм». На дисплее появится надпись:

«Вольтметр 0: 02»

«xxx, xx мВ»

Начинается измерение ЭДС и отсчет времени измерения. Отмечают установившееся значение (в течение 1 мин разброс величин не более  $\pm 1$  мВ).

Выход из режима измерений осуществляется нажатием кнопки «Отм».

**Ионометрические измерения без термокомпенсации (измерение концентрации  $\text{NO}_3^-$ ) в почвенной вытяжке, воде.** Ионометрические измерения без термокомпенсации включают в себя выбор ионометрического канала, градуировку (калибровку) ионометрического

канала — ввод в память анализатора параметров стандартных растворов и непосредственно ионометрические измерения.

**Выбор ионометрического канала.** Включают анализатор, нажав кнопку «Вкл». На дисплее появится надпись:

«Выбор режима  $\neg$  ®»

«рН-метр — ионометр»

Выбирают ион, по которому будут проводить градуировку. Для этого нажимают кнопку «Ион» и кнопками « $\neg$ » и «®» выбирают необходимый ион, например  $\text{NO}_3^-$ . На дисплее появится надпись:

« $\text{NO}_3^-$  Заряд-»

«62,008 М.М»

При этом в память анализатора будут внесены все необходимые параметры для выбранного иона. Нажав кнопку «Ввод», входят в режим «рН-метр — иономер».

Набирают на клавиатуре число, соответствующее значению рХ стандартного раствора № 5, и нажимают кнопку «Ввод». Появляется запрос:

«Ввод изменения?»

«Да-Ввод Нет-Отм»

Нажимают «Ввод». Появляется надпись:

«5,000 рХ  $\text{NO}_3^-$ »

«xxxx,x мВ п1»

Нажимают кнопку «Изм». Появляется надпись:

«Калибр, ион 0 : 02»

«xxxx x мВ»

Начинают измерение ЭДС и отсчет времени измерения. После того, как значение ЭДС установится (в течение 1 мин разброс не более  $\pm 1$  мВ), нажимают кнопку «Ввод». Появляется запрос:

«Ввод изменения?»

«Да-Ввод Нет-Отм»

Нажимают «Ввод». Появляется надпись:

«5,000 рХ  $\text{NO}_3^-$ »

«xxxx,x мВ п 1»

Вынимают электроды из стандартного раствора, промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и погружают в стандартный раствор ( $c_4(\text{NO}_3^-) = 10^{-4}$  моль/л).

Кнопкой «®» устанавливают на дисплее окно с обозначением п2 в нижней строке. Проводят операции аналогично калибровке первого стандартного раствора. На дисплее появляется:

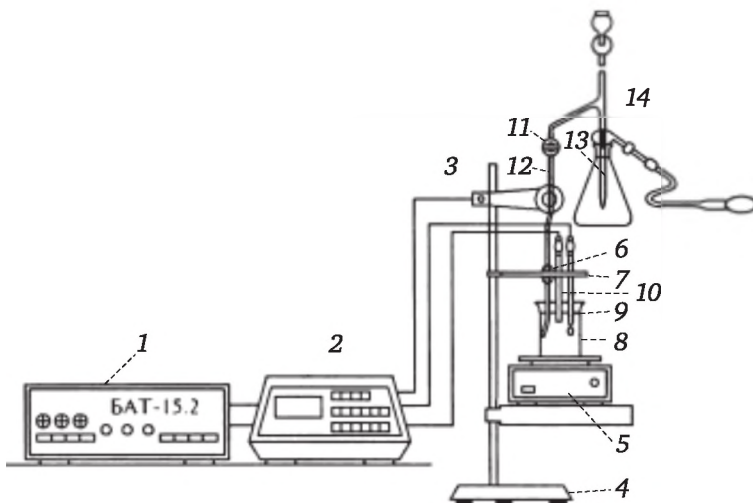
«Выбор режима  $\neg$  ®»

«рН -метр — иономер»

Проводят градуировку оставшихся стандартных растворов аналогично.

Просмотр предыдущих градуировок осуществляется нажатием кнопки «Ион».

Для массовых однотипных титрований используют установки, в комплект которых входит блок автоматического титрования (БАТ).



**Рис. 27.7. Общий вид установки для потенциометрического титрования:**

1 — блок автоматического титрования; 2 — иономер; 3 — электромагнитный клапан; 4 — штатив; 5 — мешалка; 6 — втулка резиновая; 7 — держатель электродов; 8 — измерительный электрод; 9 — вспомогательный электрод; 10 — дозирующая трубка; 11 — одноходовой кран; 12 — трубка резиновая 2 мм; 13 — хомут; 14 — пружина

Блок автоматического титрования БАТ-15.2 предназначен для проведения полуавтоматического потенциометрического титрования в комплекте с иономером (рис. 27.7).

## 27.4. Лабораторные работы

### Работа 27.4.1. Определение pH и ОВП почвенных вытяжек

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения. 1.1. Цель работы.** Изучить основные положения потенциометрии. Освоить потенциометрический метод определения pH и ОВП.

Приобрести навыки работы на современных иономерах.

Измерить значение ОВП и pH почвенного образца.

**1.2. Сущность метода.** Определение pH почвенной вытяжки основано на измерении ЭДС, возникающей при погружении в почвенный раствор электрода сравнения и индикаторного электрода. Иономер преобразует ЭДС в постоянный ток и в показания pH среды.

Суть определения ОВП почвы та же, только в качестве индикаторного используют платиновый электрод.

**1.3. Оборудование, посуда и реагенты:** иономер; электроды: платиновый, хлоридсеребряный, стеклянный; стаканчики для измерений, 2 шт.; стаканы для приготовления суспензии, 2 шт.; стеклянные палочки, 2 шт.; гексацианоферрат(III) калия, 0,1 н. раствор; гексацианоферрат(II) калия, 0,1 н. раствор; буферные растворы: pH 1,68; pH 9,18; почвенные образцы.

**2. Подготовка к выполнению задания. 2.1. Подготовка иономера к работе.** Изучают устройство иономера и правила работы на нем. Настраивают иономер для измерения pH (см. п. 27.3.2).

**2.2. Калибровка платинового электрода.** Готовят смесь из 0,1 н. растворов гексацианоферратов (II и III) калия: по 10 см<sup>3</sup> каждого из растворов переносят в общий стаканчик для измерений. Подключают к иономеру электроды: платиновый и хлоридсеребряный. Погружают электроды в приготовленную смесь.

Значение ЭДС стандартной окислительной системы при 25 °С должно быть равно 272 ± 10 мВ. В случае отклонения ЭДС от этой величины следует учесть систематическую ошибку. Измерения повторяют 2—3 раза и заносят в таблицу для записи данных.

Исследуемый раствор	ЭДС			pH
	1	2		
1. Стандартная смесь				
2. Почвенная вытяжка				
3. Суспензия				

**3. Выполнение анализа. 3.1. Приготовление почвенной вытяжки.** Суспензии: 10 г почвы заливают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают стеклянной палочкой.

Почвенный раствор: 10 г почвы заливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и встряхивают в течение 10 мин. Затем фильтруют через складчатый фильтр.

**3.2. Измерение ОВП.** Погружают электроды (платиновый и хлоридсеребряный) в почвенную суспензию. Иономер переводят в режим измерения ЭДС. После установления показаний (~3 мин) снимают отсчет. Измерения повторяют 2—3 раза и результаты заносят в таблицу. Затем измеряют ОВП почвенного раствора (2—3 раза).

**3.3. Определение pH почвенной вытяжки.** Подключают к иономеру стеклянный электрод вместо платинового, переводя иономер в режим измерения pH. Проверяют настройку прибора по буферу с pH 6,86: вносят в стаканчик 20 см<sup>3</sup> буфера и снимают отсчет. Если показания прибора отличаются от значения 6,86 больше чем на 0,05, то необходимо повторить настройку прибора по буферам 1,68 и 9,18 (см. п. 27.3.2). Переносят в измерительный стаканчик 20 см<sup>3</sup> вытяжки, погружают в нее электроды и снимают значение pH. Измерения повторяют 2—3 раза.

**4. Обработка результатов анализа. 4.1. Расчет систематической ошибки при измерении ЭДС стандартной смеси.** Знак «-» указывает на уменьшенное значение, знак «+» — на завышенное.

$$S_{\text{сист}} = |(E'_{\text{ст}} - E_{\text{ст}}) / E_{\text{ст}}| \cdot 100 \%,$$

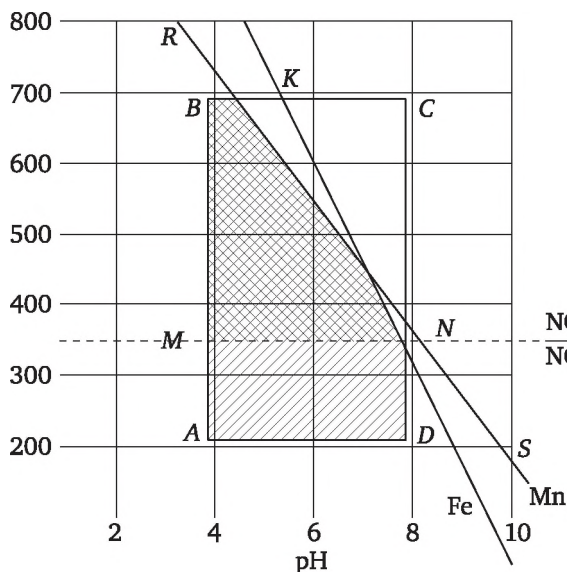
где  $S_{\text{сист}}$  — систематическая ошибка;  $E_{\text{ст}} = 272$  мВ;  $E'_{\text{ст}}$  — значение ЭДС стандартной смеси, полученное в ходе эксперимента.

#### 4.2. Расчет истинного значения ОВП почвы ( $Eh_{ист}$ ).

$$Eh_{ист} = \frac{Eh_{изм}(100 - S_{сист})}{100},$$

где  $Eh_{изм}$  — значение окислительно-восстановительного потенциала почвенной вытяжки, полученное в ходе анализа.

4.3. *Определение питательных свойств почвы.* Пользуясь графиком Сердобольского (рис. 27.8), определяют питательные свойства анализируемой почвы.



**Рис. 27.8. Влияние ОВП и pH почвы на условия нормального питания растений (по Сердобольскому):**

косая штриховка — область нормального снабжения железом и марганцем;  
двойная штриховка — область нормального снабжения железом, марганцем и нитратами

Изображают графически зависимость условий питания растений от pH и ОВП в лабораторном журнале.

**5. Выводы.** По окончании обработки результатов делают вывод о выполнении поставленных задач анализа. Сравнивают значения ОВП суспензии и почвенного раствора, делают вывод о влиянии влажности на ОВП почвы.

Составляют схемы гальванических цепей для определения ОВП и pH.

#### **Работа 27.4.2. Ионметрический метод определения содержания магния в почве**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Освоить методику потенциометрического метода исследова-

ния. Найти содержание магния в исследуемом образце почвы с применением ионоселективного электрода.

1.2. *Сущность метода.* Ионметрический метод определения содержания магния в почве основан на зависимости ЭДС, возникающей при погружении в почвенный раствор электрода сравнения и магниевого ионоселективного электрода, от концентрации магния в почвенной вытяжке.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* иономер; весы; электроды (хлоридсеребряный, индикаторный — ионоселективный, Mg); мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 6 шт.; мерная пипетка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; стаканчики для измерения, стаканы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; конические колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; воронки, 2 шт.; фильтры «белая лента»; стандартный первичный раствор хлорида магния, 0,1 н.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление стандартных растворов хлорида магния.*

*Раствор № 1* ( $c_1 = 10^{-1}$  моль/л) — стандартный первичный раствор хлорида магния.

*Раствор № 2* ( $c_2 = 10^{-2}$  моль/л) готовят из первичного раствора: отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 1 в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

*Раствор № 3* ( $c_3 = 10^{-3}$  моль/л): пипеткой переносят 5 см<sup>3</sup> раствора № 2 в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

*Раствор № 4* ( $c_4 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л): 25 см<sup>3</sup> раствора № 3 переносят пипеткой в колбу на 50 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

2.2. *Составление таблицы для записи данных.*

Таблица 1

**Значения ЭДС стандартных растворов магния и почвенной вытяжки**

Исследуемый раствор	с(Mg <sup>2+</sup> ), моль/л	ЭДС, мВ		
		1	2	среднее
Стандартные растворы	10 <sup>-1</sup>			
	10 <sup>-2</sup>			
	10 <sup>-3</sup>			
	5 · 10 <sup>-4</sup>			
Почвенная вытяжка				

2.3. *Подготовка иономера к работе.* Изучают устройство прибора и правила работы на нем (см. п. 27.3.2).



Включают прибор в сеть, дают возможность прогреться не менее 20 мин. Подключают: температурный компенсатор, хлорид-серебряный и ионоселективный (магниевый) электроды.

2.4. *Приготовление почвенной вытяжки.* Две навески по 10 г воздушно-сухой почвы переносят в колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, заливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и ставят на 10 мин для встряхивания. Затем дают отстояться (~10 мин) и фильтруют через складчатый фильтр.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение ЭДС серии стандартных растворов.* Переносят в измерительный стаканчик 20 см<sup>3</sup> раствора № 1 ( $c_1 = 10^{-1}$  моль/л).

Погружают предварительно промытые и осушенные (фильтром) электроды в раствор.

Нажимают кнопку «мВ» и снимают отсчет после установления устойчивых показаний.

Аналогично измеряют значения ЭДС всех стандартных растворов. Данные заносят в таблицу. Измерения повторяют 2—3 раза.

3.2. *Измерение ЭДС почвенной вытяжки.* Промывают электроды дистиллированной водой, осушают фильтром. Переносят в измерительный стаканчик 10 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки и погружают электроды в почвенный раствор. Нажав кнопку «мВ», снимают показания по достижении устойчивых показаний, измерение повторяют 2—3 раза. Значения ЭДС заносят в таблицу.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика берут средние значения ЭДС стандартных растворов магния (табл. 1). График строят в координатах: ЭДС, мВ —  $c(\text{Mg}^{2+})$ , моль/л.

4.2. *Определение концентрации магния по градуировочному графику.* Среднее значение ЭДС почвенной вытяжки откладывают по оси ординат и проводят прямую линию до пересечения с градуировочным графиком. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось концентраций.

4.3. *Расчет содержания магния в почвенной вытяжке ( $m'$ ):*

$$m' = c_1 \cdot V \cdot M_{\text{эк}}$$

где  $c_1$  — концентрация магния, найденная по градуировочному графику, моль/л;  $V$  — общий объем вытяжки, л;  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалентов магния, г/моль.

4.4. *Расчет содержания магния в 100 г почвы:*

$$m = \frac{m' \cdot 100}{H} \cdot 10^3, \text{ мг/моль,}$$

где  $m'$  — масса магния в почвенной вытяжке, г;  $H$  — навеска почвы, взятой для анализа, г.



**5. Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Определяют затраты времени, выделяют наиболее трудоемкие операции. Составляют гальваническую цепь для измерения ЭДС растворов магния.

### **Работа 27.4.3. Ионметрическое определение содержания калия в почве**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить основные закономерности физико-химических процессов, формирующих аналитический сигнал в потенциометрии. Освоить методику потенциометрического метода анализа, приобрести навыки работы на иономере и освоить методику определения ионов калия в растворе.

1.2. *Сущность метода.* Ионметрический метод определения калия в почве основан на зависимости ЭДС, возникающей при погружении в раствор ионоселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации калия в растворе.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* иономер; электроды: ионоселективный — калиевый (ЭМ-К-01), вспомогательный — хлоридсеребряный (ЭВЛ-1 МЗ); стаканчик для измерений вместимостью 50 см<sup>3</sup>; колбы конические вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 4 шт.; мерные пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup>; воронки, 2 шт.; фильтры «белая лента»; стандартный первичный раствор хлорида калия, 0,1 М.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление почвенной вытяжки.* Две навески по 10 г воздушно-сухой, тонкорастертой почвы переносят в колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и помещают на ротатор для встряхивания (~10 мин). Затем суспензии дают отстояться и фильтруют через складчатый фильтр.

2.2. *Приготовление серии стандартных растворов хлорида калия.*

*Раствор № 1* — стандартный первичный раствор хлорида калия ( $c_1 = 10^{-1}$  моль/л).

*Раствор № 2:* в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 1, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают ( $c_2 = 10^{-2}$  моль/л).

*Раствор № 3:* в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 2, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают ( $c_3 = 10^{-3}$  моль/л).

*Раствор № 4:* готовят из раствора № 3 путем разбавления аналогично предыдущему ( $c_4 = 10^{-4}$  моль/л).

*Раствор № 5:* готовят из раствора № 4 путем разбавления аналогично предыдущим ( $c_5 = 10^{-5}$  моль/л).

2.3. *Составление таблицы для записи данных.*

Таблица 1

**Значения ЭДС стандартных растворов кадия и почвенной вытяжки**

Исследуемый раствор	с(K <sup>+</sup> ), моль/л	ЭДС, мВ		
		1	2	среднее
Стандартные растворы	10 <sup>-1</sup>			
	10 <sup>-2</sup>			
	10 <sup>-3</sup>			
	10 <sup>-4</sup>			
	10 <sup>-5</sup>			
Почвенная вытяжка				

2.4. *Подготовка иономера к работе.* Изучают устройство прибора и правила работы на нем (п. 27.3.2).

Подключают к иономеру электроды: измерительный электрод (ионоселективный калиевый) и хлоридсеребряный. Температурный компенсатор подключается в гнездо «Т» на задней стенке. Электроды погружают в дистиллированную воду.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение ЭДС стандартных растворов хлорида калия.* В стаканчик для измерений переносят пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора № 1 ( $c_1 = 10^{-1}$  моль/л). Электроды промывают, осушают фильтром и опускают в исследуемый раствор. Нажав кнопку «мВ», определяют значение ЭДС. Аналогично измеряют значения ЭДС всех стандартных растворов хлорида калия. Измерения повторяют 2—3 раза и заносят данные в таблицу.

*Примечание.* При измерении ЭДС каждого следующего раствора электроды обязательно промывают в дистиллированной воде, осушают фильтром и только затем погружают в исследуемый раствор.

3.2. *Измерение ЭДС почвенной вытяжки.* В измерительный стаканчик переносят пипеткой 20 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки. Электроды промывают, осушают фильтром и погружают в вытяжку. Нажав кнопку «мВ», снимают отсчет ЭДС. Измерения повторяют 2—3 раза.

Отключают прибор. Электроды промывают и погружают в дистиллированную воду.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика используют средние значения ЭДС стандартных растворов хлорида калия (см. табл.). График строят в координатах: ЭДС, мВ — концентрация ионов калия с(K<sup>+</sup>), моль/л.

4.2. *Определение концентрации калия в почвенной вытяжке  $c_1(K^+)$ .* Из точки на оси ординат, соответствующей среднему значению ЭДС почвенной вытяжки, проводят прямую параллельно оси абсцисс до пересечения с графиком и из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс, где и находят значение концентрации калия в почвенной вытяжке —  $c_1(K^+)$ .

*Примечание.* Если результаты измерений ЭДС выходят за пределы графика, то необходимо приготовить стандартные растворы в нужном диапазоне концентраций и провести новые измерения.

4.3. Расчет массы калия в почвенной вытяжке,  $m'(K^+)$ , мг:

$$m'(K^+) = c_1(K^+) \cdot V_{об} \cdot M \cdot 10^3, \text{ мг},$$

где  $m'(K^+)$  — масса калия в почвенной вытяжке, мг;  $c_1(K^+)$  — концентрация калия в почвенной вытяжке, моль/л;  $V_{об}$  — общий объем вытяжки, л;  $M$  — молярная масса ионов калия, г/моль.

4.4. Расчет массы калия в 1 кг почвы:

$$m = \frac{m'(K^+) \cdot 10^3}{H}, \text{ мг/кг},$$

где  $m$  — масса калия в 1 кг почвы;  $H$  — навеска почвы, взятая для приготовления вытяжки, г;  $m'(K^+)$  — масса калия в почвенной вытяжке, мг.

**5. Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Составляют схему гальванической цепи, ЭДС которой измеряли. Описывают подготовку к работе ионоселективного электрода.

#### **Работа 27.4.4. Ионметрическое определение нитрат-ионов в почвенной вытяжке**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Понять основные положения потенциометрии.

Освоить методику потенциометрического метода анализа.

Найти содержание нитрат-ионов в исследуемом образце почвы с применением ионоселективного электрода.

1.2. *Сущность метода.* Ионметрический метод определения нитрат-ионов основан на зависимости ЭДС, возникающей при погружении в почвенный раствор ионоселективного нитратного и хлоридсеребряного электродов, от концентрации нитрат-ионов в растворе.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* иономер; электроды: ионоселективный нитратный, хлоридсеребряный; весы аналитические; стаканчик для измерений вместимостью 50 см<sup>3</sup>; колбы вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 5 шт.; мерные пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>; мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>; воронки 2 шт.; фильтры «белая лента»; буфер ацетатный, pH 5,3; стандартный первичный раствор нитрата калия, 0,1 М.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление почвенной вытяжки.* Исследуемый образец почвы тщательно растирают. Две навески по 10 г воздушно-сухой почвы переносят в колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Заливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и ставят для встряхивания на 10 мин. Затем суспензии дают отстояться и фильтруют через складчатый фильтр.

**2.2. Приготовление серии стандартных растворов нитрата калия.**  
 Раствор № 1 ( $c_1 = 10^{-1}$  моль/л): стандартный первичный раствор нитрата калия.

Раствор № 2 ( $c_2 = 10^{-2}$  моль/л): в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 1, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор № 3 ( $c_3 = 10^{-3}$  моль/л): в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 2, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор № 4 ( $c_4 = 10^{-4}$  моль/л): в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> переносят пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора № 3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор № 5 ( $c_5 = 10^{-5}$  моль/л): готовят из раствора № 4 аналогично предыдущему.

**2.3. Составление таблицы для записи данных.**

Таблица 1

Результаты измерения ЭДС

Исследуемый раствор	$c(\text{NO}_3^-)$ , моль/л	ЭДС, мВ		
		1	2	среднее
Стандартные растворы	$10^{-1}$			
	$10^{-2}$			
	$10^{-3}$			
	$10^{-4}$			
	$10^{-5}$			
	$10^{-1}$			
Почвенная вытяжка				

**2.4. Подготовка иономера к работе.** Изучают устройство иономера и правила работы. Подключают к иономеру: температурный компенсатор, электрод сравнения — хлоридсеребряный, измерительный — ионоселективный нитратный. Электроды погружают в дистиллированную воду. Включают прибор.

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение ЭДС серии стандартных растворов.* В стаканчик для измерений переносят пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора № 1. Погружают предварительно осушенные фильтром электроды в раствор. Нажав кнопку «мВ», записывают отсчет. Измерения повторяют 2—3 раза. Аналогично измеряют значение ЭДС всей серии стандартных растворов. Данные заносят в таблицу. По окончании измерений электроды погружают в дистиллированную воду.

3.2. *Измерение ЭДС почвенной вытяжки.* В измерительный стаканчик переносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки, добавляют 10 см<sup>3</sup> ацетатного буфера (рН 5,3) и перемешивают. Электроды промывают,

осушают фильтром и погружают в исследуемый раствор. Нажав кнопку «мВ», измеряют ЭДС, как описано выше (см. п. 3.1). Измерения повторяют 2—3 раза. Полученные данные заносят в таблицу.

**3.3. Уборка рабочего места.** Ионоселективный электрод отключают и погружают в 0,01 М раствор нитрата калия. Электродную систему погружают в дистиллированную воду.

**4. Обработка результатов анализа.** **4.1. Построение градуировочного графика.** Для построения градуировочного графика используют средние значения ЭДС серии стандартных растворов нитрата калия (см. табл. 1). График строят в координатах: ЭДС, мВ — концентрация с стандартных растворов нитрата калия.

**4.2. Расчет концентрации нитратов в почвенной вытяжке.** Из точки на оси ординат, соответствующей среднему значению ЭДС почвенной вытяжки, проводят прямую параллельно оси абсцисс до пересечения с графиком и опускают из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс, где и находят значение концентрации нитрат-иона в почвенной вытяжке —  $c_1(\text{NO}_3^-)$ .

*Примечание.* Если результаты измерений ЭДС почвенной вытяжки выходят за пределы графика, то необходимо приготовить стандартные растворы в требуемом диапазоне концентраций и провести новые измерения.

**4.3. Расчет массы нитратов в почвенной вытяжке, мг:**

$$m' = c_1 \cdot V_{\text{об}} \cdot M \cdot 10^3,$$

где  $m'$  — масса нитрат-ионов в почвенной вытяжке, мг;  $V_{\text{об}}$  — общий объем вытяжки, л;  $M$  — молярная масса  $\text{NO}_3^-$ , г/моль.

**4.4. Расчет содержания нитрат-ионов в 1 кг почвы:**

$$m = \frac{m' \cdot 10^3}{H}, \text{ мг/кг},$$

где  $m$  — масса нитрат-ионов в 1 кг почвы, мг/кг;  $H$  — навеска почвы, взятая для приготовления вытяжки, г.

**5. Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Составляют схему гальванической цепи, ЭДС которой измеряли (электрохимическая ячейка).

Описывают подготовку ионоселективного электрода к работе и правила его хранения.

#### **Работа 27.4.5. Определение общей кислотности почвенных растворов методом потенциометрического титрования**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** **1.1. Задачи работы.** Освоить методику потенциометрического титрования. Изучить принцип действия иономера и правила работы.

Определить общую кислотность или щелочность почвенных образцов.

1.2. *Сущность метода.* Определение общей кислотности или щелочности почвенных растворов основано на фиксировании точки эквивалентности по резкому скачку электродного потенциала при добавлении титранта в исследуемый раствор.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* весы аналитические; иономер; электроды: «Эком-рН» (измерительный), хлоридсеребряный (сравнения); магнитная мешалка, магнит; стаканчик для титрования вместимостью 50 см<sup>3</sup>; колбы конические вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 4 шт.; воронки, 2 шт.; фильтры «белая лента»; пипетки вместимостью 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup>; бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; стандартный раствор хлороводородной кислоты, 0,1 М; раствор гидроксида натрия, ~0,1 М.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление почвенной вытяжки.* Две навески по 10 г воздушно-сухой измельченной почвы переносят в колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, добавляют в каждую 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и помещают на ротатор для встряхивания (10 мин). Затем дают отстояться и фильтруют через складчатый фильтр.

2.2. *Подготовка иономера к работе.* Изучают устройство иономера и правила работы (см. п. 27.3.2).

Подключают к иономеру температурный компенсатор и электроды — хлоридсеребряный, стеклянный. Электроды погружают в дистиллированную воду. Включают прибор в сеть. Проверяют калибровку по буферным растворам.

2.3. *Составление таблиц для записи данных.*

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования

Вид работы	V(HCl), мл	c(HCl), моль/л	V <sub>щ</sub> , мл	pH
Стандартизация раствора щелочи	10	0,1	0,0	
			1,0	
			2,0	
			...	

V<sub>щ</sub> — объем щелочи, расходуемой на титрование, мл; pH — значения pH в исходном растворе (V<sub>щ</sub> = 0) и по мере титрования.

Таблица 2

Результаты титрования почвенной вытяжки

Объем вытяжки V <sub>в</sub> , мл	Объем титранта, мл	pH
25	0,0	
	0,1	
	0,2	
	0,3	
	...	



2.4. *Подготовка бюретки к титрованию.* Бюретку вместимостью 25 см<sup>3</sup> тщательно промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором гидроксида натрия. Затем заполняют бюретку раствором NaOH до «0».

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Стандартизация раствора щелочи.* В предварительно вымытый, ополоснутый дистиллированной водой стаканчик для титрования переносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты, приготовленной из стандарт-титра. Погружают в раствор электроды (измерительный и хлоридсеребряный), температурный компенсатор. Нажав кнопку «рН», определяют значение рН исходного раствора (рН при  $V_{щ} = 0$ ).

Приступают к потенциометрическому титрованию, не вынимая электродов. Из бюретки, установленной над стаканом с титруемым раствором, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи, осторожно перемешивают, включив магнитную мешалку (~1 мин). Выключив мешалку, измеряют значение рН. Затем добавляют щелочь по 0,5 см<sup>3</sup> и измеряют рН после каждой порции. При приближении к скачку титрования (рН ~4,0) щелочь добавляется более мелкими порциями (~0,1 см<sup>3</sup>). Титрование заканчивают при рН 10. По окончании титрования раствор из стакана выливают, электроды промывают и погружают в дистиллированную воду. Титрование повторяют дважды.

3.2. *Определение кислотности почвенной вытяжки.* 25 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки переносят пипеткой в стаканчик для титрования, опускают магнит. Погрузив электроды в почвенный раствор, измеряют начальное значение рН.

Если почвенная вытяжка имеет кислую среду, то для определения содержания кислоты используют стандартизированный раствор гидроксида натрия.

*Примечание.* В случае щелочной среды почвенной вытяжки в качестве титранта используют хлороводородную кислоту.

3.3. *Потенциометрическое титрование почвенного раствора.* Определив исходное значение рН вытяжки, приступают к титрованию. Титрование ведут из микробюретки. Добавив 0,1 см<sup>3</sup> щелочи, включают магнитную мешалку (примерно на 1 мин). Затем, выключив мешалку, измеряют рН раствора. После этого щелочь добавляют по 0,05 см<sup>3</sup>, раствор перемешивают и измеряют рН после каждой порции титранта. Титрование заканчивают после того, как рН раствора, претерпев резкое изменение, установится на постоянном значении (при титровании щелочью рН 8,2; при титровании кислотой рН 4,4).

Титрование проводят в двукратной повторности.

3.4. *Уборка рабочего места.* По окончании титрования электроды промывают, погружают в дистиллированную воду, прибор выключают. Из бюретки выливают раствор, промывают ее дистиллированной водой. Тщательно моют всю посуду.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение кривой титрования при стандартизации щелочи.* Кривую титрования строят в коор-



динах: объем приливаемого раствора щелочи (по оси абсцисс) — значение pH раствора (по оси ординат).

4.2. *Расчет концентрации и стандартизированного раствора гидроксида натрия ( $c_{щ}$ ).* От значения pH 7 на оси ординат проводят прямую линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой титрования. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют объем щелочи, израсходованной на титрование ( $V_{щ}$ ).

Концентрацию стандартизированного раствора щелочи рассчитывают по уравнению титриметрии (см. параграф 27.2).

4.3. *Построение кривой титрования почвенной вытяжки.* Кривая титрования вытяжки строится по средним значениям pH (см. табл. 2).

4.4. *Определение объема щелочи, израсходованной на титрование.* Объем титранта, израсходованного для достижения эквивалентной точки, находят по кривой титрования почвенной вытяжки.

4.5. *Расчет концентрации кислоты в почвенной вытяжке:*

$$c_{п} = c_{щ} \cdot V_{т} / V_{в},$$

где  $c_{щ}$  — концентрация гидроксида натрия (см. п. 4.2), моль/л;  $V_{в}$  — объем почвенной вытяжки, взятой для титрования, см<sup>3</sup> (25);  $V_{т}$  — объем титранта, израсходованного на титрование почвенной вытяжки, см<sup>3</sup>.

4.6. *Расчет содержания кислоты в 100 г почвы (кислотность по HCl или щелочность по NaOH):*

$$m_{к} = (c_{к} \cdot V_{п} \cdot M) / H,$$

где  $c_{к}$  — концентрация кислоты в почвенной вытяжке, моль/л;  $V_{п}$  — общий объем почвенной вытяжки, л (0,05);  $M$  — молярная масса кислоты (или щелочи), г/моль;  $H$  — навеска почвы, г.

5. **Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Составляют схему гальванической цепи, ЭДС которой измеряли в ходе анализа.

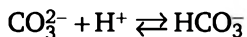
Строят кривую титрования почвенной вытяжки дифференциальным методом:  $\Delta pH / \Delta V$  —  $V$  титранта. Сравнив точки эквивалентности этой кривой и составленной ранее, делают вывод о точности определения точки эквивалентности при разных методах построения кривой титрования.

#### **Работа 27.4.6. Определение карбонатов и гидрокарбонатов в водной вытяжке засоленных почв или в грунтовых водах методом потенциометрического титрования**

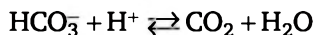
1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить принцип потенциометрического титрования многокомпонентных смесей. Освоить методику определения содержания карбонатов и гидрокарбонатов в водных растворах методом потенциометрического титрования.

1.2. *Сущность метода.* Метод потенциометрического титрования карбонат- и гидрокарбонат-ионов основан на последовательном титровании водной вытяжки раствором серной кислоты сначала до pH 8,3, а затем до pH 4,4.

При титровании до pH 8,3 происходит нейтрализация карбонат-иона до гидрокарбонат-иона:



При дальнейшем титровании до pH 4,4 происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона:



1.3. *Оборудование, посуда и материалы:* иономер или pH-метр с блоком автоматического титрования; мешалка магнитная; бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 1 шт.; стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 2 шт.; колбы общего назначения вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 10 шт.; воронки для фильтрования, 5 шт.; фильтры «белая лента»; цилиндр мерный вместимостью 200 см<sup>3</sup>; мерная колба вместимостью 1 л; пипетка мерная вместимостью 20 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; склянка вместимостью 1 л; стандартный раствор серной кислоты («х.ч.»); 0,02 н.; буферные растворы, pH 9,18 и 1,68 (стандарт-титры); дистиллированная вода (без CO<sub>2</sub>); образец засоленной почвы.

2. *Подготовка к выполнению анализа.* 2.1. *Приготовление почвенной вытяжки.* Образец почвы должен быть предварительно доведен до воздушно-сухого состояния, измельчен и пропущен через сито с отверстиями 2 мм.

Пробы почвы массой 30 г взвешивают на техникохимических весах, переносят в колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> и заливают 150 см<sup>3</sup> свежеприготовленной дистиллированной воды. Суспензии перемешивают в течение 3 мин на лабораторной мешалке, затем фильтруют через двойной складчатый фильтр («белая лента»). Полученные вытяжки используют для анализа.

2.2. *Приготовление буферных растворов.* Образцовые буферные растворы с pH 1,68 и 9,18 готовят из стандарт-титров.

2.3. *Приготовление стандартного 0,02 н. раствора серной кислоты.* Титрованный раствор серной кислоты можно приготовить из стандарт-титра (фиксаналя).

В случае отсутствия фиксаналя раствор можно приготовить из имеющейся в лаборатории кислоты. Для приготовления раствора используют кислоту марки «х.ч» или «ч.д.а». Пользуясь ареометром, определяют плотность имеющейся в лаборатории серной кислоты и по справочнику уточняют массовую долю. Затем делают расчет для приготовления 1 л 0,02 н. раствора серной кислоты (см. книгу 1, гл. 16).

В мерную колбу вместимостью 1 л переносят ~250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем вносят рассчитанное количество лабораторной

кислоты, пользуясь дозатором. Перемешивают раствор, доводят водой до метки и переносят в склянку для хранения (на склянке делают надпись). Стандартизируют раствор кислоты по тетраборату (или карбонату) натрия (см. книгу 1, гл. 16).

2.4. *Настройка иономера.* Подключают к иономеру электроды: измерительный (стеклянный) и хлоридсеребряный. Включают прибор в сеть и настраивают по буферным растворам с pH 9,18 и 1,68 для измерения pH (см. п. 27.3.2).

2.5. *Составление таблицы для записи данных.*

Таблица 1

Результаты титрования почвенной вытяжки

№ п/п	$V_B$ (объем вытяжки), мл	$V_1$ (объем $H_2SO_4$ до pH 8,3), мл	$V_2$ (объем $H_2SO_4$ до pH 4,4), мл	$V_3$ (объем $H_2SO_4$ от pH 8,3 до 4,4), мл
1				$V_3 = V_2 - V_1$ (средние значения)
2				
3				
4				
5				
Средние значения				

2.6. *Подготовка бюретки к титрованию.* В тщательно вымытую бюретку вносят ~10 мл 0,02 н. раствора серной кислоты для ополаскивания. Выливая раствор из бюретки, вытесняют воздух из капилляра и заполняют его раствором кислоты.

3. *Проведение анализа.* 3.1. *Определение pH вытяжки.* В химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят мерной пипеткой 20 см<sup>3</sup> вытяжки, помещают в нее «магнитик», устанавливают стакан на магнитную мешалку, опускают электроды в вытяжку и измеряют pH.

3.2. *Титрование карбонат-ионов.* Карбонат-ионы присутствуют в почвах с pH выше 8,3. Если pH вытяжки ниже 8,3, то отмечают, что карбонатов нет, и определяют только гидрокарбонат-ионы.

В вытяжку с pH выше 8,3 добавляют по каплям 0,02 н. раствор серной кислоты и измеряют после каждой капли  $H_2SO_4$  pH вытяжки, предварительно перемешав раствор. По достижении pH вытяжки 8,3 записывают расход кислоты —  $V_1$ .

3.3. *Титрование гидрокарбонат-ионов.* Записав объем кислоты, израсходованный на титрование вытяжки до pH 8,3, продолжают титрование до pH 4,4. Оттитровав вытяжку до pH 4,4, записывают объем кислоты  $V_2$ , израсходованный на титрование до pH 4,4. Титрование карбонатов и гидрокарбонатов проводят в пяти повторностях.

4. *Обработка результатов анализа.* 4.1. *Расчет содержания карбонатов в почве, ммоль/100 г.* Содержание карбонат-ионов в 100 г почвы рассчитывают по уравнению

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{c_k \cdot V_1 \cdot 100 \cdot 2}{H}, \text{ ммоль/100 г почвы,}$$

где  $c_k$  — молярная концентрация эквивалентов раствора серной кислоты, ммоль/см<sup>3</sup> (0,02);  $V_1$  — объем раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, израсходованного на титрование вытяжки до pH 8,3, см<sup>3</sup> (среднее значение);  $H$  — навеска почвы, соответствующая 20 см<sup>3</sup> вытяжки, г (4 г); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 2 — коэффициент, учитывающий, что при pH 8,3 карбонат-ион оттитрован наполовину.

4.2. *Расчет содержания гидрокарбонатов в почве*, ммоль/100 г. Содержание гидрокарбонат-ионов в анализируемой почве рассчитывают по формуле

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{c_k \cdot V_3 \cdot 100}{H}, \text{ ммоль/100 г почвы,}$$

где  $c_k$  — молярная концентрация эквивалентов раствора серной кислоты, ммоль/см<sup>3</sup>;  $V_3$  — объем раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, израсходованный на титрование вытяжки от pH 8,3 до pH 4,4, см<sup>3</sup> (среднее значение);  $H$  — навеска почвы, соответствующая 20 см<sup>3</sup> вытяжки, г ( $H = 4$  г); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

4.3. *Расчет общей щелочности почвенного раствора*  $\Pi_{\text{общ}}$ , ммоль/100 г. Общую щелочность почвенной вытяжки рассчитывают по формуле

$$\Pi_{\text{общ}} = (c_k \cdot V_2 \cdot 100) / H, \text{ ммоль/100 г почвы,}$$

где  $c_k$  — молярная концентрация эквивалентов раствора серной кислоты, ммоль/см<sup>3</sup>;  $V_2$  — общий объем раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup> (среднее значение);  $H$  — навеска почвы, 4 г.

4.4. *Расчет относительной погрешности потенциометрических измерений*. Относительную погрешность измерений рассчитывают по результатам титрования до pH 4,4 ( $V_2$ ) в пяти повторностях ( $n = 5$ ).

5. **Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Составляют схему гальванической цепи.

По величине относительной погрешности делают заключение о воспроизводимости результатов титрования.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какие виды измерений различают в потенциометрии?
2. Для каких целей применяют потенциометрический анализ в агрохимии и почвоведении?
3. В чем сущность потенциометрического титрования? Какие индикаторные электроды применяют в потенциометрическом кислотно-основном титровании?
4. Методы потенциометрического титрования. Кривые титрования.

5. Принципиальные схемы pH-метров, иономеров.

6. При титровании 20,0 мл раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  0,1 н. раствором  $\text{FeSO}_4$  были получены следующие данные:

$V_{\text{T}}$ , мл	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
$E$ , мВ	730	700	680	650	550	500	480	470

Постройте кривую потенциометрического титрования и найдите концентрацию  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в растворе.

Ответ: 0,717 н.

7. При титровании 20 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащего примесь  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$  были получены следующие данные:

$V_{\text{T}}$ , мл	5,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	10,0	12,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	17,0
pH	3,0	3,3	3,6	4,3	5,8	6,1	6,7	7,2	7,8	8,1	8,6	4,5	9,8	10,3

Постройте кривую потенциометрического титрования и найдите концентрацию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Ответ: 0,359 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 0,004 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

8. Рассчитайте pH раствора, если потенциал стеклянного электрода по отношению к хлоридсеребряному равен:  $\varphi_{\text{с}} = -33$  мВ (pH 3,28).

Ответ: pH = 5,0.

9. При титровании 25 мл раствора, содержащего  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  были получены следующие данные:

$V_{\text{T}}$ , мл	13,0	4,0	14,5	15,0	15,5	16,0	19,0	20,0	20,5	21,0	21,5
pH	9,3	8,9	8,6	7,9	7,0	6,7	5,8	5,2	3,9	3,0	2,7
$\Delta\text{pH}/V_{\text{T}}$	0,4	0,6	1,4	1,4	1,8	0,6	0,3	0,6	2,6	1,8	0,6

Постройте кривые титрования:

а)  $\text{pH} = f(V_{\text{T}})$ ; б)  $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{T}} = f(V_{\text{T}})$ . Найдите концентрацию  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ответ: 0,0608; 0,0820.

10. Напряжение серебряно-каломельной гальванической цепи ( $\text{Ag}/\text{AgNO}_3/0,1$  н. каломельный полуэлемент) при 18 °С равно 0,358 В. Вычислите концентрацию  $\text{Ag}^+$  в растворе.

Ответ:  $c(\text{Ag}^+) = 1,59 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

## Глава 28

# КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основателем кондуктометрического анализа считается немецкий физик и физико-химик Ф. В. Г. Кольрауш (1840—1910), который впервые в 1885 г. предложил уравнение, устанавливающее связь между электропроводностью растворов сильных электролитов и их концентрацией.

В середине 1940-х гг. был разработан метод высокочастотного кондуктометрического титрования. С начала 1960-х гг. стали использовать кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии.

### 28.1. Основные понятия и термины кондуктометрии

**Кондуктометрический анализ** (кондуктометрия) основан на использовании зависимости между электропроводностью (электрической проводимостью) растворов электролитов и их концентрацией.

Об электропроводности растворов электролитов — проводников второго рода — судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке, которая представляет собой стеклянный сосуд (стакан) с двумя впаянными в него электродами, между которыми и находится испытуемый раствор электролита. Через ячейку пропускают переменный электрический ток. Электроды чаще всего изготавливают из металлической платины, которую для увеличения поверхности электродов покрывают слоем губчатой платины путем электрохимического осаждения из растворов платиновых соединений (электроды из платинированной платины). В современных кондуктометрах используют и другие материалы для электродов.

Во избежание осложнений, связанных с процессами электролиза и поляризации электродов, кондуктометрические измерения проводят в переменном электрическом поле.

Электрическое сопротивление  $R$  слоя раствора электролита между электродами, как и электрическое сопротивление проводников первого рода, прямо пропорционально длине (толщине)  $l$  этого слоя и обратно пропорционально площади  $S$  поверхности электродов:



$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\kappa \cdot S}, \quad (28.1)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление;  $\kappa = 1/\rho$  — удельная электропроводность (удельная электрическая проводимость).

Так как электрическое сопротивление  $R$  измеряют в омах, а толщину  $l$  слоя раствора электролита в сантиметрах, площадь  $S$  поверхности электродов в квадратных сантиметрах, то удельную электропроводность  $\kappa$  измеряют в единицах  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , или, поскольку  $\text{Ом}^{-1}$  — это сименс (См), то в единицах  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

По физическому смыслу *удельная электропроводность* — это электрическая проводимость слоя электролита, находящегося между сторонами куба с длиной сторон 1 см, численно равная току, проходящему через слой раствора электролита с площадью поперечного сечения 1  $\text{см}^2$  при градиенте приложенного электрического потенциала 1 В/см.

Удельная электропроводность зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора, температуры.

С увеличением концентрации раствора электролита его удельная электропроводность вначале возрастает, затем проходит через максимум, после чего уменьшается. Такой характер изменения удельной электропроводности обусловлен следующими причинами. Вначале с увеличением концентрации электролита возрастает число ионов — токопереносящих частиц — как для сильных, так и для слабых электролитов. Поэтому электропроводность раствора (проходящий через него электрический ток) повышается. Затем по мере роста концентрации раствора увеличиваются его вязкость (понижающая скорости движения ионов) и электростатические взаимодействия между ионами, что препятствует возрастанию силы электрического тока и при достаточно больших концентрациях способствует его уменьшению.

В растворах слабых электролитов с ростом концентрации понижается степень диссоциации молекул электролита, что приводит к уменьшению числа ионов — токопроводящих частиц — и к понижению удельной электропроводности. В растворах сильных электролитов при высоких концентрациях возможно образование ионных ассоциатов (ионных двойников, тройников и т. п.), что способствует падению электропроводности.

Суммарное действие вышеуказанных факторов приводит к описанному изменению характера удельной электропроводности растворов электролитов.

Удельная электропроводность растворов электролитов увеличивается с ростом температуры вследствие понижения вязкости растворов, что приводит к повышению скорости движения ионов, а для слабых электролитов также и к увеличению степени их ионизации (диссоциации на ионы). Поэтому количественные кондуктометрические измере-



ния необходимо проводить при постоянной температуре, термостатируя кондуктометрическую ячейку.

Кроме удельной электропроводности в кондуктометрии используют *молярную электропроводность*  $\lambda$ .

По физическому смыслу молярная (эквивалентная) электропроводность  $\lambda$  — это электрическая проводимость слоя раствора электролита толщиной 1 см, находящегося между одинаковыми электродами, площадь которых такова, что объем раствора электролита, заключенного между ними, содержит 1 моль эквивалентов растворенного вещества. При этом за молярную массу эквивалента принимается молярная масса одинаковых частиц с единичным зарядовым числом («зарядом»), например,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $1/2 \text{Ca}^{2+}$ ,  $1/3 \text{Fe}^{3+}$  и т. д.

Таким образом, если удельная электропроводность характеризует электрическую проводимость единичного объема раствора электролита (1 см<sup>3</sup>), в котором содержание электролита может быть различным, то молярная (эквивалентная) электропроводность  $\lambda$  характеризует электрическую проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалентов электролита, причем объем раствора может быть различным.

Молярная электропроводность увеличивается с уменьшением концентрации раствора электролита. Максимальное значение молярной электропроводности достигается при бесконечном разбавлении раствора. Молярная электропроводность, как и удельная, возрастает с повышением температуры.

Молярная электропроводность  $\lambda$  связана с удельной электропроводностью  $\kappa$  уравнением

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{c}, \quad (28.2)$$

где  $c$  — молярная концентрация эквивалентов. Величина  $\lambda$  измеряется в единицах  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$  (или  $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ).

В соответствии с законом независимого движения ионов Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении  $\lambda_\infty$  (или  $\lambda^0$ ) равна сумме предельных подвижностей катиона  $\lambda_+^0$  и аниона  $\lambda_-^0$ , т. е. их подвижностей при бесконечном разбавлении раствора:

$$\lambda_\infty = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (28.3)$$

Предельная электропроводность в данном растворителе при заданной температуре — экстраполированная величина. Она является константой, характеризующей электрическую подвижность данного иона.

В табл. 28.1 приведены значения предельной электропроводности некоторых ионов в водных растворах при 18 °С.

Таблица 28.1

Значения предельной электропроводности  $\lambda^0$  некоторых ионов в водных растворах ( $T = 291 \text{ K}$ )

Катион	$\lambda^0$ , См · моль <sup>-1</sup> · см <sup>2</sup>	Анион	$\lambda^0$ , См · моль <sup>-1</sup> · см <sup>2</sup>
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,3
Rb <sup>+</sup>	77,5	1/4[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	111
Cs <sup>+</sup>	77,2	1/3[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	99,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,7	1/2CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85
K <sup>+</sup>	73,5	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,8
1/2Pb <sup>2+</sup>	70	Br <sup>-</sup>	78,1
1/3Fe <sup>3+</sup>	68	I <sup>-</sup>	76,8
1/2Ba <sup>2+</sup>	63,6	Cl <sup>-</sup>	76,4
Ag <sup>+</sup>	62,2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
1/2Ca <sup>2+</sup>	59,5	1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69,3
1/2Zn <sup>2+</sup>	54	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69
1/2Fe <sup>2+</sup>	53,5	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,3
1/2Mg <sup>2+</sup>	53	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,11	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Li <sup>+</sup>	38,68	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9

Значения ионной электропроводности  $\lambda$  в растворах не являются постоянными и зависят от концентрации раствора (табл. 28.2): с ростом концентрации раствора электропроводность ионов уменьшается.

Таблица 28.2

Ионная электропроводность  $\lambda$  при различной концентрации растворов  $c$  ( $T = 291 \text{ K}$ )

c, моль/л	$\lambda^0$ , См · моль <sup>-1</sup> · см <sup>2</sup>						
	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
0,001	314,2	32,5	42,3	63,1	171	65,0	45,5
0,01	307,0	30,1	40,0	60,4	167	61,5	43,2
0,1	294,4	27,5	35,4	55,4	157	55,8	38,0

Уравнения (28.2) и (28.3), связывающие электропроводность раствора электролита с его концентрацией, лежат в основе количественного кондуктометрического анализа.

В кондуктометрическом анализе применяют как прямую кондуктометрию, так и кондуктометрическое титрование.

## 28.2. Прямая кондуктометрия

В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. При обработке данных измерений используют два метода: расчетный метод и метод градуировочного графика.

**Расчетный метод.** В соответствии с уравнением (28.2) молярная концентрация эквивалентов с электролита в растворе может быть рассчитана, если известны удельная электропроводность  $\kappa$  и молярная электропроводность  $\lambda$ :

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda}.$$

Удельную электропроводность определяют экспериментально на основании измерения электрического сопротивления термостатированной кондуктометрической ячейки.

Молярная электропроводность раствора  $\lambda^0$  равна сумме электропроводности катиона  $\lambda_+$  и аниона  $\lambda_-$  (28.3).

Так поступают при определении методом прямой кондуктометрии концентрации малорастворимого электролита в его насыщенном растворе (сульфат кальция, бария; галогениды серебра и др.).

Рассмотрим, например, определение растворимости хлорида серебра  $\text{AgCl}$  в воде, т. е. молярной концентрации насыщенного раствора, методом прямой кондуктометрии при 18 °С.

Согласно уравнениям (28.2) и (28.3) имеем:

$$c = 1000\kappa / [\lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)].$$

Удельная электропроводность  $\kappa$  хлорида серебра в водном растворе равна разности определяемых экспериментально удельной электропроводности  $\kappa$  анализируемого раствора хлорида серебра и удельной электропроводности  $\kappa(\text{H}_2\text{O})$  чистой воды:

$$\kappa = \kappa_1 - \kappa(\text{H}_2\text{O}).$$

Поскольку растворимость хлорида серебра в воде незначительна, то электропроводности катиона серебра и хлорид-иона можно принять равными их предельным подвижностям, т. е.  $\lambda(\text{Ag}^+) = \lambda^0(\text{Ag}^+) = 62,2$ ;  $\lambda(\text{Cl}^-) = \lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4$  (см. табл. 28.1). Тогда:

$$c = 1000 \cdot [\kappa_1 - \kappa(\text{H}_2\text{O})] / (62,2 + 76,4).$$

**Метод градуировочного графика.** Готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию определяемого вещества. Измеряют их удельную электропроводность при постоянной температуре в термостатируемой кондуктометрической ячейке. По полученным данным строят градуировочный график,

откладывая: по оси абсцисс концентрацию стандартных растворов, а по оси ординат — значения удельной электропроводности. В соответствии с уравнением (28.2) построенный график в относительно небольшом диапазоне изменения концентраций обычно представляет собой прямую линию.

В широком интервале изменения концентраций, когда электропроводности катиона и аниона могут заметно изменяться, наблюдаются отклонения от линейной зависимости.

Затем, строго в тех же условиях измеряют удельную электропроводность к определяемому электролиту в анализируемом растворе с неизвестной концентрацией  $c(x)$  и по графику находят искомую величину  $c(x)$ .

Так определяют, например, содержание бария в баритовой воде — насыщенном растворе гидроксида бария.

**Применение прямой кондуктометрии.** Методу прямой кондуктометрии присущи простота, достаточная чувствительность (до  $\sim 10^{-4}$  моль/л), сравнительно малая погрешность определения (до  $\pm 2\%$ ). Однако метод малоселективен, что ограничивает его применение в анализе. Прямая кондуктометрия используется для определения растворимости малорастворимых электролитов, для контроля качества дистиллированной воды и жидких пищевых продуктов (молока, напитков и др.), для определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде, в почвенных растворах, определения влажности почвы, зерна и других объектов.

### 28.3. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование основано на фиксировании конечной точки титрования (КТТ) по резкому изменению электропроводности (или сопротивления) анализируемого раствора при добавлении титранта.

При кондуктометрическом титровании за ходом титрования следят по изменению электропроводности анализируемого раствора, находящегося в кондуктометрической ячейке между двумя инертными электродами. По полученным данным вычерчивают кривую кондуктометрического титрования, отражающую зависимость электропроводности титруемого раствора от объема прибавленного титранта. Конечную точку титрования находят чаще всего экстраполяцией участков кривой титрования в области изменения ее наклона. При этом не требуется применение индикаторов, изменяющих окраску вблизи точки эквивалентности.

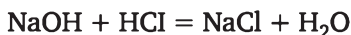
В кондуктометрическом титровании используют различные типы реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, процессы комплексообразования.

В зависимости от того, какие ионы вступают в реакцию или образуются при протекании реакции, кривые кондуктометрического титрования могут быть различными.

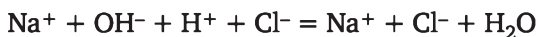
На рис. 28.1 схематически показаны типы кривых кондуктометрического титрования.

Характер кривых кондуктометрического титрования зависит от соотношения ионных электропроводностей анализируемого раствора и титранта (рис. 28.2).

Кривая *a* на рис. 28.2 соответствует титрованию сильной кислоты сильным основанием, например хлороводородной кислоты гидроксидом натрия:

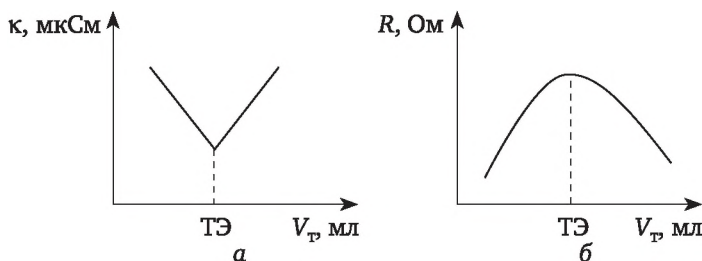


В ионно-молекулярном виде:



По мере титрования кислоты электропроводность титруемого раствора сильно уменьшается, так как в реакции расходуются ионы водорода  $\text{H}^+$  с высокой электропроводностью. После ТЭ электропроводность титруемого раствора также существенно растет, поскольку электропроводность гидроксильных групп, вводимых вместе с титрантом в титруемый раствор, также достаточно высока, хотя и меньше, чем ионов водорода.

Если излом на кривой титрования получается нечетким, то объем титранта ( $V_T$ ), прибавленного в ТЭ, находят по точке пересечения двух прямых (рис. 28.2, *a*).



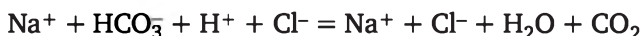
**Рис. 28.1. Типы кривых кондуктометрического титрования:**  
*a* —  $\kappa = f(V_T)$ ; *б* —  $R = f(V_T)$ ;  $V_T$  — объем прибавленного титранта

Кривая на рис. 28.2, *б* представляет процесс титрования, когда титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой и близкой по величине электропроводностью.

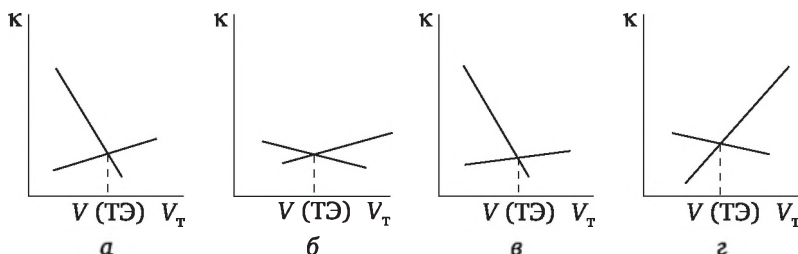
Кривая на рис. 28.2, *в* иллюстрирует ход титрования сильной кислоты титрантом, имеющим ионы с низкой электропроводностью, например титрование хлороводородной кислоты раствором гидрокарбоната натрия:



В ионно-молекулярном виде:



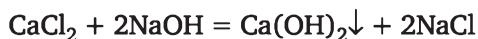
При титровании нейтрализуются ионы водорода с высокой подвижностью, поэтому электропроводность титруемого раствора до ТЭ резко уменьшается. После ТЭ электропроводность раствора несколько повышается за счет ионов прибавляемого избытка титранта.



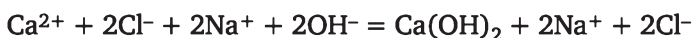
**Рис. 28.2. Схематическое изображение некоторых видов кривых кондуктометрического титрования ( $\kappa$  — удельная электропроводность,  $V_T$  — объем прибавленного титранта):**

*а* — титрование раствора сильной кислоты раствором щелочи; *б* — титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой электропроводностью; *в* — электропроводность титруемого вещества больше электропроводности титранта; *г* — электропроводность титруемого вещества меньше электропроводности ионов титранта

Кривая на рис. 28.2, *г* характерна для титрования веществ, имеющих ионы с малой электропроводностью, титрантом, содержащим ионы с высокой электропроводностью. Примером может служить титрование раствора хлорида кальция раствором щелочи:



В ионно-молекулярном виде:



При титровании до ТЭ электропроводность титруемого раствора меняется мало, поскольку в реакции расходуются катионы кальция, но в растворе появляются катионы натрия с близкой электропроводностью. После ТЭ электропроводность раствора увеличивается за счет гидроксид-ионов с высокой электропроводностью, вводимых в титруемый раствор вместе с избытком титранта.

Точность анализа во многом зависит от излома кривой титрования.

Условия резкого излома на кривой кондуктометрического титрования перечислены ниже.

1. Электропроводность иона-титранта должна быть больше электропроводности определяемого иона.

Пример:  $\lambda(\text{H}^+) = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  (0,1 моль/л);

$\lambda(\text{OH}^-) = 198,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  (0,1 моль/л).



В кислотно-основном титровании в качестве титранта лучше использовать сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

2. При титровании многокомпонентных смесей должно быть резкое различие констант диссоциации для смеси кислот:  $\Delta pK_K > 3$ ;  $pK_K = -\lg K_K$  ( $K_K$  — константа диссоциации).

3. При осадительном титровании — резкое различие растворимости соединений:  $\Delta p\Pi \geq 3$ ,  $p\Pi = -\lg \Pi$  ( $\Pi$  — произведение растворимости).

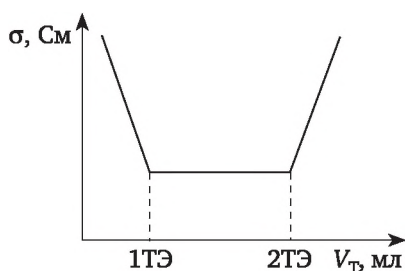
Например, определение анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  (рис. 28.3).

$\Pi(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $\Pi(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13}$

Титрант  $\text{AgNO}_3$        $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,4 \text{ (См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1})$ .

1.  $\text{AgBr}$                $\lambda(\text{Br}^-) = 78,1 \text{ (См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1})$ .

2.  $\text{AgCl}$                $\lambda(\text{NO}_3^-) = 71,5 \text{ (См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1})$ .



**Рис. 28.3. Кривая кондуктометрического титрования смеси хлоридов и бромидов:**

1ТЭ — точка эквивалентности определения бромидов;

2ТЭ — точка эквивалентности определения хлоридов

**Применение кондуктометрического титрования.** Метод кондуктометрического титрования обладает рядом достоинств. Титрование можно проводить в мутных, окрашенных, непрозрачных средах. Чувствительность метода достаточно высокая — до  $10^{-4}$  моль/л; ошибка определения составляет от 0,1 до 2 %. Анализ можно автоматизировать.

## 28.4. Аппаратура для кондуктометрических измерений

Электропроводность раствора электролита может быть определена, если измерить активное сопротивление между погруженными в раствор электродами. Для измерения сопротивления пользуются переменным током, так как постоянный ток вызывает электролиз и поляризацию электродов.

Анализируемый раствор помещают в электролитический сосуд, в котором находятся платинированные электроды. Для измерения удельной электропроводности используют кондуктометры («ОК 102/1»,

«Эксперт-002» и др.). Сопротивления измеряются с помощью реохордных мостов типа Р-38.

#### 28.4.1. Кондуктометр «ОК 102/1»

Кондуктометр типа «ОК 102/1» предназначен для измерения электропроводности растворов как в прямой кондуктометрии, так и при кондуктометрическом титровании (рис. 28.4).

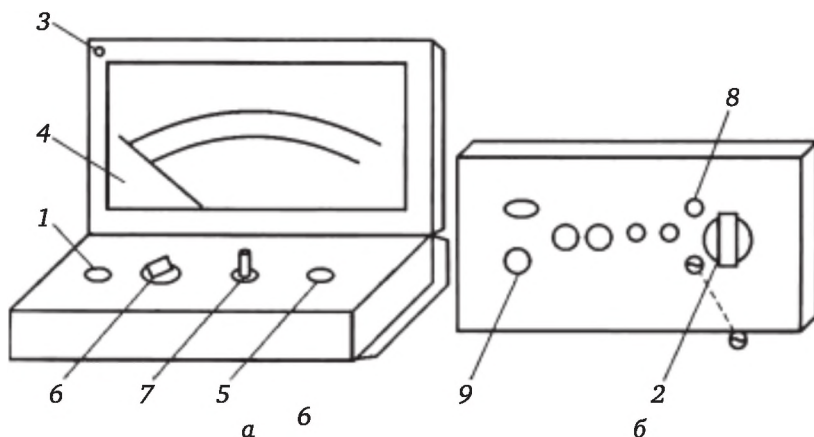


Рис. 28.4. Кондуктометр «ОК 102/1» (схематично):

а — передняя панель; б — задняя панель; 1 — сетевой выключатель; 2 — переключатель напряжения (задняя панель); 3 — сетевая контрольная лампа; 4 — шкала прибора; 5 — нажимная кнопка «Calibration»; 6 — переключатель пределов измерения; 7 — потенциометр «Calibration»; 8 — потенциометр установки напряжения (задняя панель); 9 — гнездо для подключения электрода (задняя панель)

**Правила снятия показаний по шкале прибора.** По шкале прибора снимаются показания удельной электропроводности ( $\kappa$ ): См — сименс или  $\text{mS}$  — миллисименс,  $\mu\text{S}$  — микросименс.

Предел измерения шкалы: от 0 до 500  $\text{mS}$ .

Если переключатель пределов измерения 6 стоит на пределах 500, 50, 5, то при этом пользуются верхней шкалой прибора. Цена деления зависит от предела измерения: указанный предел делят на 5, это и будет цена одного большого деления.

Например: переключатель измерений 6 стоит на пределе 50  $\text{mS}$  (левая часть);  $50 : 5 = 10$ , значит, цена одного большого деления составляет 10  $\text{mS}$ , а если переключатель измерений 6 стоит на пределе 50  $\mu\text{S}$ , то цена одного большого деления 10  $\mu\text{S}$ .

Нижняя шкала прибора используется в тех случаях, когда переключатель 6 стоит на пределах 150, 15, 1,5. Цена деления определяется, как описано выше.

Например: переключатель 6 стоит на пределе 150  $\text{mS}$ , цена большого деления равна  $150 : 15 = 10 \text{ mS}$ .

*Примечание.* При переводе переключателя от одного предела измерений к другому нужно подождать 2—3 мин, пока показания прибора не станут устойчивыми.

Правила работы на кондуктометре типа ОК 102/1.

1. *Включение прибора в сеть (прибор должен быть заземлен).* Перед включением прибора переключатель напряжения сети ставят в положение 220 В, 0,1 А.

Электрод подключают к прибору через гнездо 9 на задней стенке прибора.

Включают прибор в сеть. Время прогрева 5 мин.

2. *Калибровка прибора.* Переключатель пределов измерения сопротивления 6 ставят в положение 150  $\mu\text{S}$ , затем нажимают кнопку 5 «Cal». Потенциометром 7 «Calibration» стрелку прибора устанавливают на красную метку. То же самое повторяют в положении 500  $\mu\text{S}$  переключателя пределов измерения сопротивления 6, но при этом стрелку прибора устанавливают на красную метку с помощью потенциометра «Cal» 8, выведенного на заднюю панель прибора.

3. *Измерение.* Электрод погружают в исследуемый раствор. Следят за тем, чтобы все три платиновые кольца колоколообразного электрода полностью покрылись жидкостью.

Переключатель пределов измерения 6 ставят в положение 500  $\mu\text{S}$  и плавно переключают до тех пор, пока на шкале не получится хорошо отсчитываемое показание. Затем проверяют калибровку прибора: нажимают кнопку 5, стрелка прибора должна совпадать с красной меткой. В случае отклонения коррекция производится потенциометром «Calibration» 7.

Измерения в милли (mS) — против часовой стрелки.

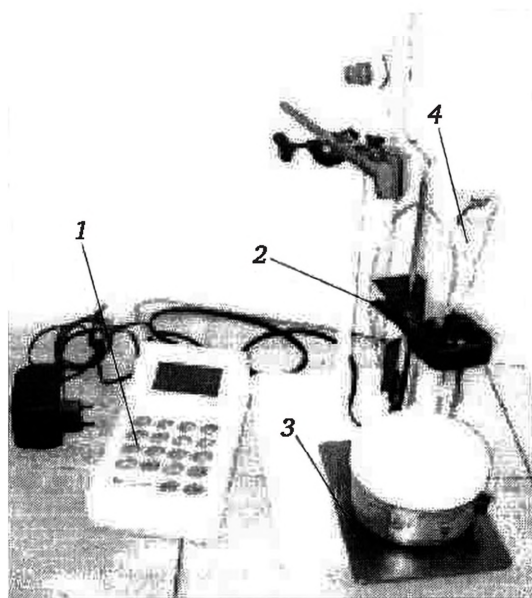
Отжимают кнопку калибровки 5 и, отпустив кнопку, считывают показания.

*Примечание.* Если стрелка прибора стоит в положении на «0» или близко к нему, то это указывает на низкую электропроводность раствора. В этом случае необходимо перейти на более низкий предел измерения, переводя переключатель по часовой стрелке до тех пор, пока стрелка прибора не будет находиться в средней части шкалы.

#### 28.4.2. Кондуктометр типа «Эксперт-002»

Современные кондуктометры типа «Эксперт-002» (рис. 28.5) предназначены для определения минерализации воды, водных вытяжек из почв и других объектов. Они выпускаются с датчиками двух типов: погружного и наливного. По результатам измерений удельной электропроводности рассчитывают концентрацию ионов в анализируемом растворе и общую минерализацию.

Для измерения сопротивления используют реохордные мосты переменного тока (например, Р-38).



**Рис. 28.5. Общий вид кондуктометра «Эксперт-002»:**  
1 — анализатор «Эксперт-002»; 2 — датчик погружного типа;  
3 — магнитная мешалка; 4 — микробюретка

## 28.5. Лабораторные работы

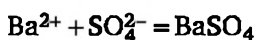
### Работа 28.5.1. Определение содержания сульфат-ионов в водных растворах методом кондуктометрического титрования

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить основные положения кондуктометрии и принцип работы кондуктометра.

Освоить методику кондуктометрического титрования и приобрести навыки работы с кондуктометром.

Определить содержание сульфат-ионов в водопроводной воде методом кондуктометрического титрования.

1.2. *Сущность метода.* Метод определения сульфатов основан на измерении электропроводности раствора в процессе реакции осаждения:



Точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению электропроводности раствора.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* кондуктометр (или реохордный мост Р-38); платиновый электрод (или электролитический сосуд); магнитная мешалка; стаканчик для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; мерные пипетки вместимостью: 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>; стандартный 0,001 н. раствор сульфата натрия; ацетат бария, 0,005 н. раствор (растворитель — 30 %-ный раствор этилового спирта).

**2. Подготовка к выполнению анализа. 2.1. Подготовка кондуктометра к работе.** Изучают устройство прибора, правила работы на нем (см. параграф 28.4).

Подключают электрод, проверяют калибровку.

**2.2. Составление таблицы для записи данных.**

Таблица 1

**Стандартизация раствора ацетата бария**

$V_T(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ , мл	$V_{\text{ац}}$ , мл	Удельная электропроводность, к		
		1	2	среднее
50	0,0			
	0,5			
	1,0			
	...			

$V_T$  — объем сульфата натрия, взятого для титрования,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{ац}}$  — объем ацетата бария, израсходованного на титрование,  $\text{см}^3$ .

**2.3. Подготовка бюретки.** Бюретку вместимостью  $25 \text{ см}^3$  тщательно промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором ацетата бария, затем заполняют этим раствором бюретку до «0». Устанавливают под бюреткой магнитную мешалку.

**3. Выполнение анализа. 3.1. Стандартизация раствора ацетата бария.** В предварительно вымытый, ополоснутый дистиллированной водой стаканчик для титрования переносят пипеткой  $25 \text{ см}^3$  исследуемого раствора сульфата натрия. Электрод погружают в исследуемый раствор, добавив дистиллированной воды так, чтобы все три платиновые кольца электрода полностью покрылись раствором. Раствор перемешивают стеклянной палочкой.

Измеряют электропроводность раствора до приливания титранта.

Бюретку с ацетатом бария устанавливают над стаканом с раствором и, не вынимая электрода, приступают к титрованию. Приливают  $0,5 \text{ см}^3$  раствора ацетата бария и осторожно перемешивают раствор, включив мешалку. Затем измеряют электропроводность, и отсчет заносят в таблицу. Дальнейшее титрование продолжают таким же образом, следя за ходом изменения электропроводности.

Сначала электропроводность должна уменьшаться, а после достижения точки эквивалентности — возрастать.

После достижения точки эквивалентности титрование следует продолжать до тех пор, пока будет заметно увеличение электропроводности в течение 4—5 измерений. Затем титрование прекращают, раствор из стакана выливают, электрод промывают дистиллированной водой. Титрование повторяют дважды.

**3.2. Определение содержания сульфатов в водопроводной воде.** В стакан для титрования переносят пипеткой  $50 \text{ см}^3$  водопроводной воды, погружают электрод и считывают показания электропроводности до начала титрования. Результаты заносят в табл. 2.

Таблица 2

Данные титрования водопроводной воды

V(H <sub>2</sub> O), мл	V <sub>ац</sub> , мл	Удельная электропроводность, к		
		1	2	среднее
50	0,0			
	0,5			
	1,0			

Бюретку устанавливают над стаканом и приступают к титрованию аналогично вышеописанному (см. п. 3.1).

3.3. *Уборка рабочего места.* По окончании титрования электрод промывают, отсоединяют от прибора, сушат, укладывают в футляр. Из бюретки выливают раствор и промывают ее дистиллированной водой.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации раствора ацетата бария.* Вычерчивают кривую кондуктометрического титрования стандартизации раствора ацетата бария в координатах: удельная электропроводность к — объем ацетата бария V<sub>ац</sub>.

На оси ординат — среднее значение электропроводности в ходе титрования, на оси абсцисс — объем добавляемого ацетата бария.

Пользуясь кривой кондуктометрического титрования, находят объем раствора ацетата бария, израсходованного на титрование сульфата натрия (см. параграф 28.3).

Концентрацию раствора ацетата бария рассчитывают по уравнению титриметрии:

$$c_{\text{ац}} = [V(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{Na}_2\text{SO}_4)] / V_{\text{ац}}(\text{ТЭ}),$$

где V(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) — объем сульфата натрия, взятого для титрования, мл; c(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) — концентрация стандартного раствора сульфата натрия, моль/л.

4.2. *Определение объема ацетата бария, израсходованного на титрование водопроводной воды.* Строят кривую кондуктометрического титрования водопроводной воды и находят объем ацетата бария, израсходованного для достижения точки эквивалентности (аналогично п. 4.1).

4.3. *Расчет содержания сульфат-ионов в воде.* Расчет концентрации сульфат-ионов в воде по уравнению титриметрии:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = (c_{\text{ац}} \cdot V_{\text{ац}}) / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где c<sub>ац</sub> — концентрация раствора ацетата бария, моль/л (см. п. 4.1); V<sub>ац</sub> — объем раствора ацетата бария, израсходованного для достижения эквивалентной точки, см<sup>3</sup> (см. п. 4.2); V(H<sub>2</sub>O) — объем водопроводной воды, взятой для титрования, см<sup>3</sup>.

Расчет содержания сульфат-ионов в 1 л воды, m(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>):



$$m(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 1000, \text{ мг/л.}$$

**5. Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Объясняют причины изменения электропроводности в ходе титрования. Указывают факторы, влияющие на точность кондуктометрического титрования.

### Работа 28.5.2. Кондуктометрический метод определения содержания хлорид-ионов в грунтовых водах

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить принцип действия кондуктометра и правила работы на нем. Освоить методику кондуктометрического титрования и метод определения хлоридов в грунтовых водах.

Определить содержание хлорид-ионов в водопроводной воде.

1.2. *Сущность метода.* Метод определения хлорид-ионов основан на измерении электропроводности раствора в процессе реакции осаждения:



Конечная точка титрования фиксируется по резкому изменению электропроводности раствора.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* кондуктометр (или реохордный мост Р-38); платиновый электрод (или электролитический сосуд); магнитная мешалка; мерные пипетки вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; стандартный раствор хлорида натрия, 0,001 М; раствор нитрата серебра, 0,005 М; раствор тиосульфата натрия, 0,05 н.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Подготовка прибора к работе.* Изучают устройство прибора и правила работы с ним (см. параграф 28.4).

Включают прибор, подсоединяют электрод и проводят настройку на «нуль».

2.1. *Подготовка бюретки к работе.* Микробюретку вместимостью 5 см<sup>3</sup> тщательно промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором нитрата серебра, затем заполняют этим раствором бюретку до отметки «0».

2.2. *Составление таблицы для записи данных.*

Таблица 1

Данные титрования при стандартизации раствора нитрата серебра

V(NaCl), мл	V(AgNO <sub>3</sub> ), мл	Удельная электропроводность, к		
		1	2	среднее
25	0,0			
	0,5			
	1,0			

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Стандартизация раствора нитрата серебра.* В предварительно вымытый, ополоснутый дистиллированной водой стаканчик для титрования переносят пипеткой 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлорида натрия. Электрод погружают в исследуемый раствор, добавляют дистиллированной воды так, чтобы все три платиновые кольца электрода полностью покрылись раствором. Раствор перемешивают, включив магнитную мешалку (~30 с).

Считывают показания электропроводности до начала титрования и заносят в табл. 1.

Бюретку с нитратом серебра устанавливают над стаканом с раствором и, не вынимая электрода, приступают к титрованию. Приливают 0,5 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра, перемешивают и измеряют электропроводность. Результаты заносят в табл. 1. Дальнейшее титрование продолжают таким же образом, следя за ходом изменения электропроводности. Сначала электропроводность уменьшается, а в точке эквивалентности начинает увеличиваться.

После достижения точки эквивалентности титрование следует продолжать до тех пор, пока будет заметно увеличение электропроводности в течение 4—5 измерений. После этого титрование прекращают, раствор из стакана выливают, электрод промывают раствором тиосульфата натрия от хлорида серебра, потом дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой.

Титрование повторяют дважды.

3.2. *Определение содержания хлоридов в грунтовых водах.* В стакан для титрования переносят пипеткой 50 см<sup>3</sup> исследуемой воды, погружают электрод и считывают показания электропроводности до начала титрования. Результаты заносят в табл. 2.

Таблица 2

Данные титрования воды

V(H <sub>2</sub> O), мл	V(AgNO <sub>3</sub> ), мл	Удельная электропроводность, к		
		1	2	среднее
50	0,0			
	0,5			
	1,0			
	...			

Бюретку устанавливают над стаканом и приступают к титрованию аналогично вышеописанному (см. п. 3.1).

3.3. *Уборка рабочего места.* По окончании титрования прибор выключают из сети, электрод промывают тиосульфатом натрия, дистиллированной водой, отсоединяют от прибора, осушают и укладывают в футляр. Из бюретки выливают раствор AgNO<sub>3</sub>, промывают раствором тиосульфата натрия, дистиллированной водой.

Растворы с солями серебра собирают в сливные склянки.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет концентрации раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ .* Строят кривую кондуктометрического титрования стандартизации раствора нитрата серебра в координатах: удельная электропроводность  $\kappa$  —  $V(\text{AgNO}_3)$ .

Пользуясь кривой титрования, находят объем раствора нитрата серебра  $V_1(\text{AgNO}_3)$ , израсходованного на титрование хлорида натрия, и вычисляют концентрацию раствора нитрата серебра:

$$c(\text{AgNO}_3) = [c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})] / V_1(\text{AgNO}_3),$$

где  $V_1(\text{AgNO}_3)$  — объем нитрата серебра, израсходованного при титровании хлорида натрия до ТЭ.

4.2. *Определение объема нитрата серебра, израсходованного на титрование исследуемой воды.* Вычерчивают кривую кондуктометрического титрования исследуемой воды в координатах: удельная электропроводность  $\kappa$  — объем нитрата серебра. Определяют объем нитрата серебра  $V_2(\text{AgNO}_3)$ , израсходованного для достижения точки эквивалентности при титровании исследуемой воды.

4.3. *Расчет содержания хлорид-ионов в 1 л воды, мг/л.* Рассчитывают молярную концентрацию хлорид-ионов в воде:  $c(\text{Cl}^-) = [c(\text{AgNO}_3) \times \times c(\text{AgNO}_3)] / c(\text{H}_2\text{O})$ .

Зная концентрацию хлорид-ионов, рассчитывают их содержание в 1 л воды:  $m(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot 1000$  (мг/л).

**5. Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Объясняют причины изменения электропроводности в ходе титрования.

Рассматривают факторы, влияющие на точность кондуктометрического титрования. Указывают область применения метода в агрохимии и почвоведении.

### **Работа 28.5.3. Кондуктометрический метод определения ионов и общей минерализации воды**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить возможности применения кондуктометрии для определения солесодержания в воде и почвах.

Изучить принцип работы кондуктометра, приобрести навыки работы на нем.

Освоить методику определения ионов и общей минерализации воды.

1.2. *Сущность метода.* Вода и водные вытяжки из почв содержат обычно катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые имеют близкие значения электропроводностей, что позволяет обеспечить достаточно высокую точность определения общей минерализации кондуктометрическим методом.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* кондуктометр «Эксперт-002»; мерная пипетка вместимостью 5 см<sup>3</sup>; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 5 шт.; мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>; раствор NaCl, 0,01 М; стандартный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 М.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление раствора NaCl.* Навеску NaCl 0,5850 г (ч. д. а.) переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2.2. *Приготовление раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Навеску Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,7102 г (ч. д. а.) переносят в мерную колбу и готовят раствор аналогично NaCl.

2.3. *Подготовка кондуктометра к работе.* Изучают устройство кондуктометра и правила работы на нем.

Подключают блок питания (БНП-А12-05) к прибору (гнездо «ПНТ» с торцевой панели) и в сеть с напряжением 220 В.

Подключают датчик (кондуктометрическую ячейку) к разъему «датчик» на задней панели прибора.

Заполняют ячейку исследуемым раствором (20 мл 0,01 М раствора NaCl) и оставляют в заполненном состоянии на 10—15 мин.

**Внимание!** Исследуемый раствор должен быть прозрачным, мутные растворы необходимо предварительно отфильтровать.

На внутренней стенке датчика не должно быть пузырьков газа, при их появлении следует встряхнуть датчик и удалить пузырьки.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение удельной электропроводности (УЭП) и температуры.* На лицевой панели кондуктометра нажимают кнопку «Вкл». На экране кондуктометра появятся надписи:

Кондуктометр  
« Эксперт-002 » и далее « Кондуктометр  
Ак — ...% »

и через некоторое время на экране кондуктометра показания будут иметь вид типа

(n)24,5°C    00:01  
УЭП    1,234 мкСм

где *n* — номер диапазона.

Автоматический или ручной выбор поддиапазона измерения удельной электропроводности осуществляют нажатием кнопки «изм». Повторное нажатие кнопки «изм» отменяет команду и переводит кондуктометр в другой режим выбора диапазона.

Диапазон измерений удельной электропроводности можно менять перебором кнопок «←» или «→».

Для выхода из режима измерения в режим ожидания нажимают кнопку «отм», на экране появляется надпись:

Кондуктометр  
« Эксперт-002 »

3.2. Выбор режима приведения УЭП к заданной температуре. Входят в режим «Термокомпенсация», нажав кнопку «ТК». На экране появляется надпись:

«Выбор типа термокомпенсации».

Затем:

« $\frac{\text{Тип TR Kt} = \text{х.х.}\%}{\text{Автоматическая}}$ » или « $\frac{\text{Тип TR Kt} = \text{х.х.}\%}{\text{Ручная х.х.}^{\circ}\text{C}}$ »,

где Kt — температурный коэффициент УЭП.

3.2.1. Выбор автоматического режима. Для ввода Kt нажимают кнопку «числ», появляется надпись «ввод наклона», затем «введите число». Набирают на клавиатуре значение 2,4 и два раза нажимают кнопку «ввод» (при ошибке в наборе — нажимают кнопку «отм»).

3.2.2. Выбор ручного режима. Вводят в память кондуктометра значение Kt, как в п. 3.2.1. Для ввода значения температуры нажимают кнопку «ТК» еще раз, появляется надпись: «ввод температуры» и «введите число»; набирают на клавиатуре значение температуры анализируемого раствора, измеренное в п. 3.1, и два раза нажимают кнопку «ввод».

Переводят прибор в режим ожидания, нажав кнопку «отм».

3.3. Расчет УЭП, приведенной к 25 °C. После выбора режима приведения УЭП к заданной температуре (см. п. 3.2), для расчета удельной электропроводности (УЭП) анализируемого раствора в режиме измерения УЭП, нажимают кнопку «ТК»; на экране появляется значение УЭП, приведенной к 25 °C.

4. Определение общей минерализации водопроводной воды (в расчете на NaCl). В памяти кондуктометра имеется градуировочный график зависимости УЭП хлорида натрия от концентрации соли при температуре 25 °C.

Ячейку тщательно промывают (2—3 раза) дистиллированной водой, затем водопроводной (очищенной), переносят в ячейку 20 мл водопроводной воды мерной пипеткой (следят за тем, чтобы не было пузырьков газа на стенках ячейки).

Прибор должен находиться в режиме ожидания (см. п. 3.1). Нажимают кнопку «соль» и кнопками «←» или «→» выбирают NaCl. Кнопкой «отм» выходят в основной режим. Затем нажимают кнопку «изм» для измерения УЭП — на экране появляется значение удельной электропроводности.

Приводят УЭП к 25 °C, нажав кнопку «ТК».

Нажимают кнопку «соль», на экране появляется надпись:

« $\frac{\text{пх.х NaCl}}{\text{х.х.} \cdot \text{х мг/л}}$ »,

где нижняя строка указывает общую минерализацию исследуемой воды по NaCl.

**5. Выводы.** После оформления работы делают вывод о выполнении поставленных задач. Рассматривают факторы, влияющие на точность кондуктометрических измерений.

Объясняют возможность определения общей минерализации грунтовых вод в расчете на NaCl.

## Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность кондуктометрии?
2. Какова классификация кондуктометрических методов анализа?
3. Какие факторы влияют на удельную электрическую проводимость?
4. На чем основано кондуктометрическое титрование? Перечислите его достоинства и недостатки.
5. От чего зависит вид кривых кондуктометрического титрования?
6. Для определения содержания каких ионов используют кондуктометрию в агрохимической практике?
7. На чем основан принцип действия основных приборов кондуктометрических методов анализа?
8. Определите содержание  $\text{СР-ионов}$  в воде, если при кондуктометрическом титровании 50 мл воды 0,005 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  получены следующие данные:

$V_{\text{Т}}$ , мл	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$\kappa$ , мS	1,5	1,45	1,39	1,30	1,35	1,41	1,45

Ответ: 0,009017 г/л.

9. Рассчитайте концентрацию NaOH в растворе по данным кондуктометрического титрования:  $V(\text{NaOH}) = 50$  мл: титрант — 0,001 н. раствор HCl.

$V_{\text{Т}}$ , мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\kappa$ , мS	6,3	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5,85	6,93	9,0	12,0	15,13

Ответ: 0,000698 н.

10. Рассчитайте концентрацию раствора HCl, если при кондуктометрическом титровании 50 мл этого раствора 0,001 н. раствором NaOH были получены следующие данные:

$V_{\text{Т}}$ , мл	0	2	4	6	8	10
R, Ом	664	915	1490	1580	1010	740

Ответ: 0,00099 М.



## Глава 29

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 29.1. Основы вольтамперометрии (полярографии)

В 1922 г. чешский химик Ярослав Гейровский (1890—1967), исследуя электролиз на ртутно-капельном электроде, установил зависимость между потенциалами восстановления и окисления веществ, их природой, величиной диффузионного тока и концентрацией веществ в электролите. Это открытие стало основой разработки новой группы методов анализа — вольтамперометрических.

Создатель нового метода анализа дал ему название — *полярографический*.

В 1959 г. Ярославу Гейровскому была присуждена Нобелевская премия за развитие теории и практики методов полярографии.

Вольтамперометрический анализ основан на изучении зависимости силы диффузионного тока от налагаемого на электролитическую ячейку внешнего напряжения при проведении процесса электролиза.

*Вольтамперометрия* — один из важнейших видов электрохимических методов анализа. В основе его лежит процесс электролиза. В вольтамперометрии используют электроды, отличающиеся размерами их поверхности: один электрод, называемый микроэлектродом, имеет во много раз меньшую поверхность в сравнении с другим электродом.

*Микроэлектрод* — это индикаторный электрод; в классической полярографии в этом качестве чаще всего используют капли ртути, вытекающие из специального капилляра. Процесс на катоде:  $Me^{n+} + ne^- = Me$ . В настоящее время широко применяют твердые электроды. Материалами для таких электродов являются непористые модификации графита — стеклоуглерод, пирографит.

Второй электрод — электрод сравнения. В полярографии используют электроды, известные в потенциометрии: хлоридсеребряный, каломельный. Последний, под названием насыщенный каломельный электрод (НКЭ), принят в качестве стандартного в большинстве полярографических работ, его потенциал условно можно считать равным

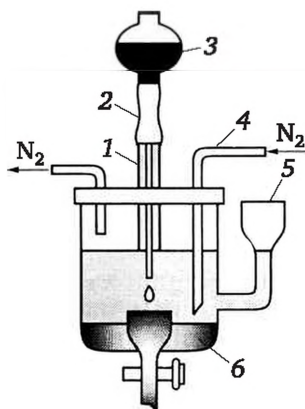
нулю. Потенциал электрода зависит от плотности тока, который проходит через электрод. Плотность тока определяется отношением силы тока  $I$  к общей поверхности электрода  $S$ . Отсюда плотности катодного тока  $I_k$  и анодного  $I_a$  тока равны соответственно:

$$I_k = \frac{I}{S_k}; \quad I_a = \frac{I}{S_a}. \quad (29.1)$$

Чем меньше поверхность электрода, тем больше плотность тока. На индикаторном электроде плотность тока будет значительной, что вызывает изменение потенциала электрода при прохождении постоянного тока. Это явление называется *поляризацией*, а электрод — *поляризующимся*.

Изменение силы тока на индикаторном электроде в зависимости от приложенного напряжения выражается графически в виде *вольтамперограмм*. Силу тока, при которой происходит полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство вследствие диффузии, называют *предельным диффузионным током*.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения (рис. 29.1).

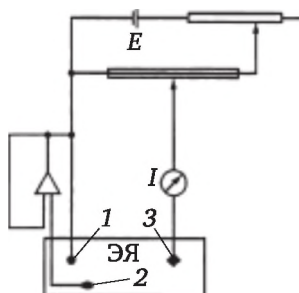


**Рис. 29.1. Классическая полярографическая ячейка:**

- 1 — стеклянный капилляр; 2 — полиэтиленовый шланг; 3 — груша с металлической ртутью; 4 — стеклянная трубочка для ввода азота; 5 — воронка для смены раствора; 6 — донная ртуть (Hg — анод)

Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов: микроэлектрод — капля ртути; электрод сравнения — донная ртуть. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз (десятки тысяч) больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод, и он поляризуется. Плотность

тока на электроде сравнения значительно ниже, и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах рекомендуется применять трехэлектродную ячейку (рис. 29.2). Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает, и он сохраняет потенциал постоянным.



**Рис. 29.2. Схема трехэлектродной ячейки для вольтамперометрических измерений:**

1 — индикаторный электрод; 2 — электрод сравнения;  
3 — вспомогательный электрод

Индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины и токопроводящих углеродных материалов (графит, стеклоуглерод). Ртуть — жидкий металл, и поэтому электродом может служить либо неподвижно закрепленная капля, либо капли, вытекающие под давлением столба ртути из тонкого капилляра (см. рис. 29.1). Такой электрод называется капаящим ртутным. Вольтамперограммы, полученные в ячейке с капаящим ртутным электродом, называют полярограммами.

В классической полярографии применяют *капающий ртутный электрод*. Его достоинства: постоянная скорость вытекания капель и величина их поверхности, периодически обновляемая. Область поляризации ртутного электрода: от +0,4 В до -1,5 В.

Недостатки:

- громоздкость и хрупкость конструкции;
- токсичность.

В современных вольтамперометрических методах применяют:

- ртутно-пленочные электроды;
- вращающийся платиновый электрод;
- стеклоуглеродный электрод;
- графитовый электрод.

В зависимости от вида индикаторных электродов, способа развертки потенциала и измерения силы тока различают следующие разновидности вольтамперометрических методов:

- классическая полярография (постоянно-токовая; используется с 1922 г.);
- осциллографическая полярография;
- импульсная полярография;
- переменноточковая полярография;
- инверсионная вольтамперометрия;
- амперометрическое титрование.

## 29.2. Классическая полярография

Для регистрации классических полярограмм ячейку с капаящим ртутным индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения (или донной ртутью) через калиброванное линейное сопротивление присоединяют к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2—5 мВ/с. Для обеспечения достаточно высокой электропроводности в ячейку помещают 0,05—1 М раствор индифферентного электролита (фона). Вид подпрограммы (поляризационной кривой в координатах  $I$  —  $E$ ) определяется только величиной сопротивления капаящего ртутного электрода (рис. 29.3).

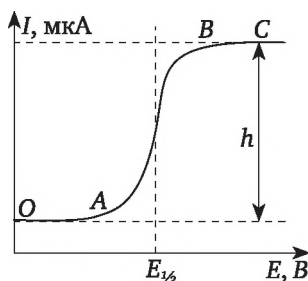


Рис. 29.3. Классическая полярограмма:

OA — остаточный ток; AB — диффузионный ток;  
BC — предельный диффузионный ток;  $h$  — высота  
полярографической волны;  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны

Характеристиками подпрограммы являются: сила предельного диффузионного тока  $I_d$ , мкА (или высота волны  $h$ ), потенциал полуволны  $E_{1/2}$ . Величина предельного тока  $I_d$  пропорциональна концентрации анализируемого вещества в растворе. Исследуемый раствор, содержащий определяемые вещества, подвергают электролизу при непрерывно изменяющемся напряжении.

Потенциал середины волны ( $E_{1/2}$ ) зависит от природы восстанавливающегося или окисляющегося вещества и служит качественной характеристикой иона. Значение  $E_{1/2}$  принято давать по отношению к электроду сравнения, обычно к насыщенному каломельному электроду, потенциал которого в полярографии считают равным нулю. Потенциал полуволны не зависит от концентрации анализируемого вещества,

от чувствительности гальванометра и периода капания ртути. Он изменяется лишь в зависимости от состава анализируемого раствора и концентрации фона.

Капающий ртутный электрод обладает двумя, присущими только ему, качествами. Во-первых, строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивают хорошую воспроизводимость площади поверхности и постоянное ее обновление. Поэтому воспроизводимость полярограмм практически абсолютная. Во-вторых, ртутный электрод является почти идеально поляризуемым в очень широком интервале потенциалов, ограниченном в анодной области электродными реакциями окисления ртути ( $+0,4$  В в кислой среде и  $0,06$  В в щелочной среде), а в катодной — реакциями восстановления иона  $H^+$  (от  $-1$  до  $-1,5$  В в зависимости от концентрации кислоты) или катиона фонового электролита (от  $-2$  В для ионов щелочных металлов до  $-2,5$  В для  $R_4N^+$ ). Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из других материалов.

### 29.3. Метрологические характеристики полярографических методов анализа

В основе метода *осциллографической полярографии* лежит зависимость очень быстрого нарастания силы тока от мгновенного нарастания приложенного напряжения. Этот вид полярографии обладает значительно большей чувствительностью и разрешающей способностью, чем обычная полярография (табл. 29.1). Современное название этого метода — *хроноамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала*.

Таблица 29.1

Метрологические характеристики различных методов полярографии

Метод полярографии	Предел обнаружения $c_{min}$ , моль/л	Разрешающая способность, мВ	Разделяющая способность
Постоянноточковая	$1 \cdot 10^{-5}$	100	10 : 1
Переменноточковая	$5 \cdot 10^{-8}$	40	1000 : 1
Квадратно-волновая	$5 \cdot 10^{-8}$	40	20 000 : 1
Импульсная	$1 \cdot 10^{-8}$	40	10 000 : 1
Вольтамперметрия со стационарным электродом	$3 \cdot 10^{-7}$	40	400 : 1

В методе *импульсной полярографии* постоянное поляризующее напряжение налагают отдельными кратковременными импульсами и протекающий через ячейку постоянный ток измеряют в конце импульса. Этот прием позволяет снизить нижний предел обнаружения вещества до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Суть метода *переменноточковой полярографии* заключается в следующем. Изменяющееся по линейному закону постоянное поляризующее напряжение, подаваемое на ячейку, модулируют переменным напряжением. При этом используют либо синусоидальные импульсы переменного напряжения фиксированной частоты (частота сети переменного тока) и небольшой амплитуды (10—50 мВ), либо постоянное напряжение модулируют квадратной формы импульсами переменного напряжения. И в том и в другом варианте переменноточковой полярографии чувствительность определения компонентов до  $10^{-8}$  моль/л.

## 29.4. Методы вольтамперометрии

**Вольтамперометрия** — метод полярографии, основанный на изучении вольтамперограмм, полученных с любым индикаторным электродом, кроме капающего ртутного электрода.

Различают *прямые, косвенные* (амперометрическое титрование) и *инверсионные вольтамперометрические методы*.

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитовый микроэлектрод. В инверсионной вольтамперометрии применяют также стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля) и пленочные ртутные электроды.

Индикаторные электроды из платины или графита отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Метод *прямой вольтамперометрии* пригоден для определений веществ, восстанавливающихся или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электродов. В частности, с ее помощью можно определять в водных растворах до 2 нг/л гетерополиосоединений кремния, фосфора и германия, что весьма затруднительно сделать другим аналитическим методом. На графитовом электроде легко окисляются многие органические вещества, что может быть использовано для их определения в различных средах.

В последние годы активно изучают и применяют модифицированные электроды, облегчающие процесс окисления (или восстановления) вещества или предварительное концентрирование его на поверхности электрода, часто избирательное, для повышения чувствительности определения и повышения надежности идентификации целевых компонентов (например, металлов). Например: если угольный порошок смешать с анионообменником (сетчатым полимером, способным к обмену анионов при контакте с растворами электролитов), выдержать в вакууме и спрессовать, то на поверхности такого угольного электрода можно концентрировать золото из очень разбавленных растворов, а затем определять его по волне восстановления  $\text{Au}^{3+}$  до Au. Предварительное накопление в течение 1—2 мин в перемешиваемом растворе



позволяет определять до 100 мкг/л золота в присутствии многих сопутствующих элементов.

Такой метод может оказаться перспективным и для определения в воде очень низких содержаний токсичных тяжелых металлов, таких как свинец, кадмий, ртуть, медь, олово и др.

В *методе косвенной вольтамперометрии* (амперометрическое титрование) для обнаружения конечной точки титрования используют изменения тока электроактивного вещества, участвующего в реакции титрования, при постоянном потенциале индикаторного электрода. В амперометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции, удовлетворяющие общим требованиям к реакциям в титриметрическом методе анализа. В качестве индикаторных электродов обычно используют платиновый или графитовый электроды, на которых окисляются многие органические соединения, которые могут быть титрантами.

*Инверсионная вольтамперометрия* (полярография с накоплением) использует обратимые электрохимические реакции. Аналитическое определение вещества при этом состоит из двух стадий: первая — концентрирование вещества на электроде (например, восстановление катионов металлов); вторая — растворение накопленного продукта (например, окисление восстановленного металла).

Восстановление проводят при потенциалах более отрицательных, чем потенциал разложения, поэтому происходит концентрирование веществ на электроде. Меняется как бы сам электрод (например, ртутный на цинковый) — индикаторный электрод становится анодом и начинается вторая стадия.

В процессе электрохимического растворения восстановленного металла ( $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$ ) возникает ток анодного растворения.

При этом меняется и форма вольтамперограммы (полярограммы). Истощение в ходе электролиза анализируемого вещества в приповерхностном слое приводит к существенному снижению количества его, поступающего из объема раствора в зону реакции в единицу времени. При этом сила тока достигает максимального значения, затем уменьшается, а полярограмма приобретает вид кривой с максимумом (рис. 29.4).

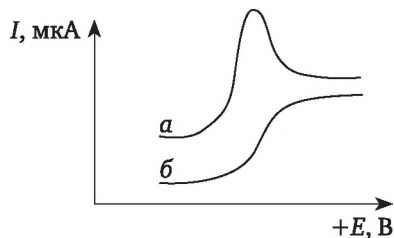


Рис. 29.4. Вольтамперограммы:

а — стационарный электрод;

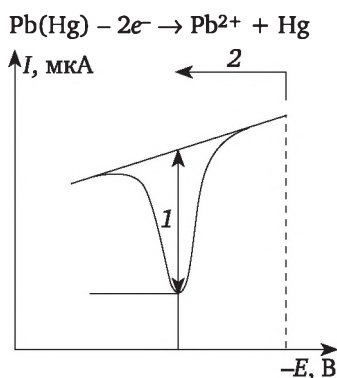
б — вращающийся твердый электрод

Например, при потенциале предельного тока восстановления свинца(II), зависящем от состава фона, на электроде протекает реакция восстановления ионов свинца(II) до металла:



и накопление его на электроде в виде амальгамы. В зависимости от концентрации ионов свинца(II) электролиз ведут в течение 1—15 мин, чтобы накопить достаточное количество свинца.

По истечении заданного времени электролиза выключают перемешивание и позволяют раствору в течение нескольких секунд успокоиться. После этого включают развертку потенциала в направлении более положительных потенциалов по сравнению с потенциалом электролиза и регистрируют зависимость тока анодного растворения полученного продукта в виде вольтамперограммы (рис. 29.5).



**Рис. 29.5. Анодная инверсионная вольтамперограмма:**

1 — потенциал электролиза;  
2 — направление развертки потенциала

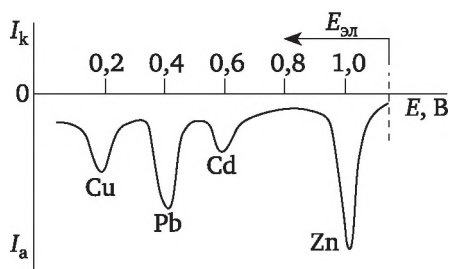
Так как в этом случае регистрировали вольтамперограмму анодного растворения продукта электролиза, то этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией*.

Существует и второй вариант метода — *катодная инверсионная вольтамперометрия*. В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец(II) можно концентрировать в виде  $\text{MnO}_2$  при потенциале предельного тока окисления марганца(II) до марганца(IV). Включив развертку потенциала в направлении отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта. Концентрацию находят методом добавок.

Кроме стационарного ртутного электрода, применяемого для определения элементов, хорошо растворимых в ртути (Tl, Cu, Cd, Pb, Zn, In) или образующих малорастворимые соединения с ртутью ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), в инверсионной вольтамперометрии применяют графитовые и сте-

клюдлеродные электроды. На поверхности этих электродов можно концентрировать многие металлы, восстанавливающиеся при не слишком высоких отрицательных потенциалах. Широкое применение получили пленочные ртутнографитовые электроды, позволяющие получать более воспроизводимые результаты, чем электроды из чистого графита. Преимущество пленочного электрода перед электродом в виде капли ртути состоит в том, что металл, выделившийся в процессе предварительного электролиза, концентрируется в тонком слое ртути, покрывающей графит. Поэтому в процессе анодного растворения практически весь сконцентрированный металл переходит в раствор и на вольтамперограмме наблюдается большой анодный пик. При концентрировании же на ртутной капле заметная часть металла диффундирует от поверхности в глубь капли и не участвует в процессе анодного растворения.

Метод инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения нескольких веществ при совместном присутствии. В этом случае электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливающегося вещества. При правильном выборе фонового электролита на инверсионной вольтамперограмме можно наблюдать отдельные пики компонентов смеси (рис. 29.6). На рисунке изображена вольтамперограмма анализа воды, содержащей ионы меди, свинца, кадмия и цинка.



**Рис. 29.6. Анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды**

Инверсионная вольтамперометрия применяется для изучения электрохимических свойств и определения фазового состава твердых веществ. Это можно сделать, не прибегая к разложению пробы, если ввести исследуемый образец в фазу электрода. Для этого исследуемый образец мелко измельчают, смешивают с угольным порошком и органическим связующим веществом (обычно с  $\alpha$ -бромнафталином) и тщательно перемешивают. Полученную пасту помещают в тефлоновый стержень, тщательно уплотняют и вставляют металлический токоотвод. Такой электрод называют угольным пастовым. С его помощью можно, например, определять кристаллизационную воду, содержащуюся в почвенных минералах. Кристаллизационная вода способна окисляться, и на анодной вольтамперограмме наблюдается четкая волна, высота которой линейно зависит от содержания воды.

В агрохимическом анализе вольтамперометрия наиболее часто используется для определения в почвах и растениях марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца.

## 29.5. Качественный и количественный полярографический анализ

Количественный полярографический анализ основан на том, что при определенных условиях величина диффузионного тока  $I_d$  пропорциональна концентрации анализируемого вещества в растворе:

$$I_d = k \cdot c, \quad (29.2)$$

где  $k$  — постоянная, зависящая от природы электрода и определяемого вещества;  $c$  — концентрация исследуемого вещества.

Поскольку высота  $h$  прямо пропорциональна величине диффузионного тока  $I_d$ , то уравнение (29.2) можно представить в виде

$$h = k \cdot c. \quad (29.3)$$

В результате процесса разряда ионов и молекул концентрация их вблизи приэлектродного слоя снижается. Эта убыль компенсируется подводом ионов из основного раствора, концентрация которого практически остается постоянной. Поступление ионов и молекул в обедненную часть раствора происходит в процессе диффузии, скорость которой пропорциональна разности концентраций вещества около поверхности электрода и основной массы раствора (диффузионный ток).

Движение ионов к поверхности электрода может осуществляться и за счет электростатического притяжения, механической и тепловой конвекции (миграционный ток).

Для предупреждения появления миграционного тока в анализируемый раствор добавляют фоновые электролиты.

Если к исследуемому раствору прибавить избыток постороннего электролита, ионы которого восстанавливаются при более отрицательном потенциале, чем исследуемые, то практически прохождение тока через раствор будет осуществляться только ионами прибавляемого электролита. Предельный ток будет только током диффузионным, который при определенных условиях прямо пропорционален концентрации восстанавливаемого или окисляемого вещества.

В качестве постороннего электролита (фона) применяют соли и основания одновалентных металлов, кислоты и др. Для определения органических веществ рекомендованы соли лития, тетраалкиламмония или различные буферные растворы.

В основе качественного анализа лежит величина потенциала полуволны, характеризующая природу деполяризатора: чем больше величина потенциала, тем легче протекает восстановление. Потенциал полуволны зависит от фонового электролита (табл. 29.2)

Таблица 29.2

Значение потенциала полуволны Pb, Cu, Cd и Zn в некоторых фоновых электролитах

Ион	Электролиты, 0,1 моль/л				
	KCl	HCl	NH <sub>3</sub> или NH <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub> COOH CH <sub>3</sub> COONa	NaOH
Pb <sup>2+</sup>	–0,39	–0,45	–0,67	–0,48	–0,90
Cu <sup>2+</sup>	–0,11	—	–0,25	—	—
Cd <sup>2+</sup>	–0,60	–0,64	–0,81	–0,56	—
Zn <sup>2+</sup>	–1,0	—	–1,33	—	–1,38

Для устранения влияния мешающего полярографическому анализу кислорода через анализируемый раствор продувают в течение 20—30 мин полярографически инертный газ — водород, азот или углекислый газ.

Для количественного определения веществ применяют главным образом следующие методы: метод стандартов, метод градуировочного графика и метод добавок.

**Метод стандартов.** Готовят один стандартный раствор, снимают его подпрограмму, затем полярограмму анализируемого раствора и рассчитывают  $c_x$  по формуле

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}} \cdot h_x}{h_{\text{ст}}}, \quad (29.4)$$

где  $c_x$  — концентрация исследуемого раствора;  $c_{\text{ст}}$  — концентрация стандартного раствора;  $h_x$  — высота волны на полярограмме исследуемого раствора, мм;  $h_{\text{ст}}$  — высота волны на полярограмме стандартного раствора, мм.

**Метод градуировочного графика.** Полярографируют ряд стандартных растворов с различными концентрациями определяемого вещества. Измеряют высоты волн на полярограммах (см. рис. 29.3) для каждого раствора и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс величины концентраций, а по оси ординат соответствующие им высоты полярографических волн. Измерение высоты полярографической волны осуществляют следующим образом: высоту волны измеряют при помощи миллиметровой линейки и выражают в миллиметрах. В современных вольтампероанализаторах, оснащенных компьютером, измерения высоты волны производятся автоматически.

**Метод добавок.** Сначала снимают полярограмму анализируемого раствора, затем в этот же электролизер прибавляют по каплям стандартный раствор с точно известной концентрацией с таким расчетом, чтобы высота волны возросла примерно вдвое, записывают полярограмму раствора с добавкой. Измерив высоту волн на обеих полярограммах, рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

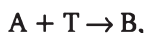
Например, концентрация в анализируемом растворе  $c_x$ , а высота волны на его полярограмме  $h_1$ . После введения добавки концентрация стала равной  $(c_x + c_{доб})$ , а высота его волны на полученной полярограмме увеличилась и стала равной  $h_2$ . Согласно уравнению (29.3)

$$h_1 = k \cdot c_x \text{ и } h_2 = k(c_x + c_{доб}).$$

После преобразования этих выражений получаем уравнение для расчета концентрации анализируемого раствора  $c_x$ :

$$c_x = c_{доб} \cdot h_1 / (h_2 - h_1). \quad (29.5)$$

Метод амперометрического титрования основан на регистрации изменения тока восстановления (окисления) одного из участников химической реакции:



где А — определяемое вещество; Т — титрант; В — продукт.

На электроде устанавливают потенциал предельного тока окисления (восстановления) электроактивного вещества (А, Т или В). Конечную точку титрования определяют по кривым титрования (рис. 29.7).

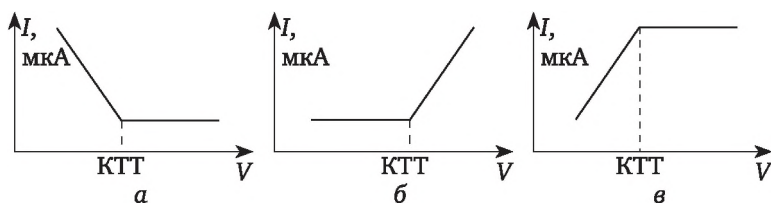


Рис. 29.7. Кривые амперометрического титрования  $I = f(V_T)$ :

а — электроактивно вещество А; б — электроактивен титрант Т;  
в — электроактивен продукт В; КТТ — конечная точка титрования

Индикаторными электродами для амперометрического титрования служат вращающийся платиновый или графитовый электроды.

Титрованию предшествует вольтамперометрическое исследование, в результате которого выясняют условия титрования: вид электрода, его потенциал, полноту протекания реакции.

Метод амперометрического титрования более универсален, чем прямая вольтамперометрия, к его достоинствам относятся экспрессность и простота.

## 29.6. Аппаратура вольтамперометрии

Первый полярограф был сконструирован выдающимся чешским электрохимиком Я. Гейровским в 1925 г. В настоящее время используются полярографы различных конструкций, но принцип их устрой-



ства аналогичен устройству первого полярографа. Наиболее широко в практике экологической аналитической химии в России применяются отечественные полярографы: универсальные полярографы ПУ-1 и ПУ-2, а также полярограф лабораторный специализированный типа ПЛС-1 или вольтамперметрический анализатор ПЛС-2А.

Все большее применение находят вольтамперометрические комплексы. Основу современных вольтамперометрических комплексов составляют: анализатор микропроцессорный вольтамперометрический 1, датчик вольтамперометрический 2 и самопишущий прибор (СП) 3 (рис. 29.8).

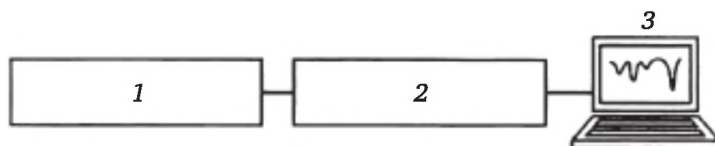


Рис. 29.8. Основные блоки вольтамперометрического анализатора (ВАЛ):

1 — анализатор микропроцессорный вольтамперометрический; 2 — датчик вольтамперометрический; 3 — самопишущий прибор

Конструктивно анализатор представляет собой корпус настольного исполнения, на лицевой панели которого расположены органы управления и индикации, а на задней панели — разъемы для подключения вольтамперометрического датчика, самопишущего прибора и персонального компьютера (ПК).

#### Основные этапы работы на ВА-анализаторе

*Подготовка к работе.* Контроль исправности анализатора АМВ-1 перед началом анализа.

1. УФО (ультрафиолетовое облучение). Разрушение органических веществ и ПАВ в пробе, частично на поверхности индикаторного электрода, дезактивация растворенного кислорода, перемешивание раствора.

2. ЭХО (электрохимическая очистка). Очистка поверхности индикаторного электрода от различных примесей, подготовка рабочей поверхности электрода, перемешивание раствора.

3. Растворение. Удаление деполаризатора (определяемых примесей) с поверхности индикаторного электрода, перемешивание раствора.

4. Накопление. Электрохимическое концентрирование (накопление) исследуемых элементов из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме ртутной пленки, перемешивание раствора.

5. Успокоение. Успокоение раствора (перед регистрацией вольтамперограммы).

6. Регистрация. Регистрация, вывод вольтамперограмм на СП и ПК.

7. Промывка. В ячейку с электродами подается промывочный раствор, раствор перемешивается, затем сливается. Ячейка промывается несколько раз.

Обработка вольтамперограмм, расчет концентраций растворов, калибровка путем стандартной добавки, статистическая обработка результатов измерений проводится вручную, если применяется только самопишущий прибор в качестве устройства отображения, и автоматически — при использовании ПК и специального программного обеспечения.

## 29.7. Лабораторные работы

### Работа 29.7.1. Полярографический метод определения кадмия в зерне и продуктах его переработки

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности физико-химических процессов, приводящих к формированию аналитического сигнала в полярографии. Изучить принцип действия вольтамперометрических приборов, приобрести навыки работы с наиболее распространенными из них.

Освоить методику определения кадмия в пищевых продуктах. Определить содержание кадмия в зерне.

1.2. *Сущность метода.* Определение кадмия в зерне основано на регистрации вольтамперограмм стандартных растворов и анализируемой вытяжки из зерна.

1.3. *Лабораторное оборудование, посуда и реагенты:* полярограф ПУ-1 или вольтамперометрический анализатор; ячейка с индикаторным ртутным капаящим электродом; электрод сравнения — хлоридсеребряный; муфельная печь; магнитная мешалка; тигли кварцевые или фарфоровые; колбы мерные вместимостью 25, 50 см<sup>3</sup>; пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 см<sup>3</sup>; фильтры обеззоленные, «синяя лента»; вода бидистиллированная; кислота азотная («ос. ч.» или «х. ч.»);  $\rho = 1,40$  г/см<sup>3</sup>; растворы (1 : 1), (1 : 2); кислота хлороводородная («ос. ч.» или «х. ч.»);  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>; 0,2 М раствор; стандартный раствор нитрата кадмия, 0,001 М —  $T(\text{Cd}^{2+}) = 0,1124$  мг/см<sup>3</sup>; сульфит натрия кристаллический.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Минерализация зерна путем озоления.* В кварцевый (или фарфоровый) тигель переносят 2 г зерна и озоляют в муфельной печи при температуре 450—500 °С до светло-серой золы.

2.2. *Подготовка лабораторной посуды.* Лабораторную стеклянную посуду промывают хромовой смесью, водой, азотной кислотой с плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>, несколько раз дистиллированной водой, дважды бидистиллированной водой и высушивают.

2.3. *Приготовление фонового электролита* (0,4 М раствор HCl). При его приготовлении отмеряют цилиндром 33 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> в мерную колбу объемом 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

2.4. *Приготовление анализируемого раствора.* Золу, полученную в п. 2.1, растворяют в тигле в 8 см<sup>3</sup> фонового электролита, внося его

порциями по 2 см<sup>3</sup> и перемешивая стеклянной палочкой. После полного растворения золы раствор фильтруют через обеззоленный фильтр, предварительно промытый электролитом, в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Затем промывают тигель и фильтр тем же раствором и доводят объем до метки.

**2.5. Подготовка прибора к работе.** Изучают устройство полярографа, правила работы и проведения измерений. Выбирают режим работы в соответствии с инструкцией к полярографу.

**2.6. Подготовка индикаторного электрода к работе.** Индикаторный электрод готовят к работе в соответствии с правилами, описанными в паспорте на электрод.

**2.7. Составление таблицы для записи данных.**

**Результаты полярографических измерений**

Исследуемый раствор	Концентрация кадмия, мкг/25 см <sup>3</sup>	Высота волны $h$ , мм			
		1	2	3	среднее
Фоновый раствор					
Анализируемый раствор	$c_x$				
Анализируемый раствор + добавка 1	$c_1 = c_x + 56,2$				
Анализируемый раствор + добавка 2	$c_2 = c_x + 112,4$				

**3. Выполнение анализа.** **3.1. Полярографирование фонового электролита.** В мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> фонового электролита, прибавляют 0,1 г сульфата натрия, перемешивают и доводят до метки фоновым электролитом.

Раствор немедленно переносят в ячейку, предварительно промытую бидистиллированной водой, фоновым электролитом и проводят полярографирование.

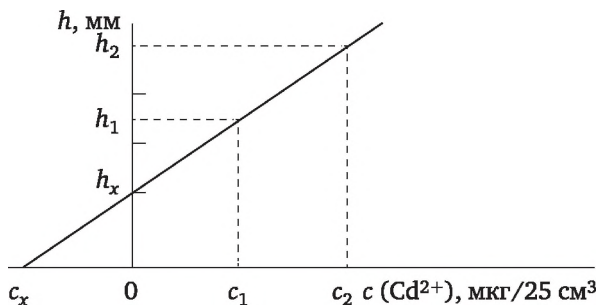
Вольтамперограмму фона регистрируют до получения воспроизводимого аналитического сигнала (3—5 раз). Данные заносят в таблицу.

**3.2. Полярографирование анализируемого раствора методом добавок.** В три мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят по 5 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. В две колбы (2-я и 3-я) вводят добавки стандартного раствора нитрата кадмия: во 2-ю — 0,5 см<sup>3</sup>; в 3-ю — 1,0 см<sup>3</sup>. Во все колбы прибавляют по 0,1 г сульфата натрия, перемешивают и доводят до метки фоновым электролитом.

Через 5 мин регистрируют полярограммы, подобрав диапазон тока по раствору с максимальной добавкой кадмия (колба 3). Снимают 2—3 полярограммы для каждого раствора и определяют высоты волн ( $h$ , мм).

**4. Обработка результатов анализа.** **4.1. Определение содержания кадмия в анализируемом растворе.** Содержание кадмия находят графическим методом. Для построения градуировочного графика рассчиты-

вают средние значения высот волн кадмия во всех растворах. Затем вычитают высоту волны фонового раствора ( $h_{\text{ф}}$ ) из высот пиков анализируемого раствора ( $h_x$ ) и растворов с добавками ( $h_1, h_2$ ). Градуировочный график строят в координатах:  $h = f(c)$  (рис. 29.9).



**Рис. 29.9. Градуировочный график по методу добавок в полярографии для определения содержания кадмия**

Содержание кадмия в анализируемом растворе без добавок условно принимается за «0», высоту волны этого раствора откладывают на оси ординат. По оси абсцисс откладывают значения концентраций добавок ( $c_1$  и  $c_2$ ), по оси ординат — соответствующие им значения высот пиков ( $h_1$  и  $h_2$ ). Экстраполяция прямой графика до пересечения с осью абсцисс дает отрезок влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует содержанию кадмия в 25 см<sup>3</sup> полярографируемого раствора.

**4.2. Расчет содержания кадмия в анализируемом зерне.** Содержание кадмия в зерне (мкг/кг) рассчитывается по уравнению

$$m(\text{Cd}) = (c_x \cdot 5) / N_3 \cdot 10^3,$$

где  $m(\text{Cd})$  — масса кадмия в зерне, мкг/кг;  $c_x$  — содержание кадмия в 25 см<sup>3</sup> полярографируемого анализируемого раствора, мкг/25 см<sup>3</sup>; 5 — коэффициент пересчета на общий объем анализируемого раствора;  $N_3$  — навеска зерна, г;  $10^3$  — пересчет на килограммы.

**5. Выводы.** После обработки результатов анализа делают выводы о выполнении поставленных задач. При этом кратко объясняют основные закономерности физико-химических процессов в полярографии. Рассматривают источники ошибок в ходе анализа. Кратко описывают особенности индикаторного электрода и его подготовку к работе.

#### **Работа 29.7.2. Определение содержания Cu(II), Pb(II) и Cd(II) методом инверсионной вольтамперометрии**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности физико-химических процессов, формирующих аналитический сигнал в инверсионной вольтамперометрии

(ВА). Приобрести навыки работы с современными ВА-анализаторами<sup>1</sup>. Освоить методику определения содержания Cu(II), Pb(II) и Cd(II) в водных растворах.

1.2. *Сущность метода.* В амальгамной инверсионной вольтамперометрии (ИВ) определяемый элемент концентрируют на индикаторном электроде в виде амальгамы при определенном потенциале рабочего электрода. При последующей регистрации вольтамперограммы аналитическим сигналом служит максимальный ток растворения (окисления) элемента. Величина максимального тока ( $I_{\max}$ ) прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в растворе.

1.3. *Лабораторное оборудование, посуда и реагенты:* комплекс вольтамперометрический; магнитная мешалка; растворы хлороводородной кислоты: 0,5 и 0,1 М; стандартные растворы (СР) меди, свинца, кадмия (содержание каждого из элементов 1000 и 100 мкг/л); раствор хлороводородной кислоты, 0,1 М; вода бидистиллированная; фильтры обеззоленные «синяя лента»; дозаторы или микропипетки.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Подготовка к работе вольтамперометрического комплекса.* Изучают устройство ВА-анализатора и правила работы с ним. Подключение и подготовка к работе комплекса осуществляется согласно инструкции.

2.2. *Включение компьютера.* Включают компьютер и запускают программное обеспечение. После загрузки программы проверяют установку номера порта компьютера. Если номер порта выбран верно, то в строке состояния должно появиться сообщение «Готов».

2.3. *Проверка электромагнитной мешалки.* Устанавливают на мешалку стаканчик с дистиллированной водой и включают мешалку. При перемешивании не должно образовываться воронок. В случае неравномерного перемешивания анализируемого раствора в ячейке следует отрегулировать скорость вращения регулировочным винтом через отверстие в днище мешалки.

2.4. *Подготовка поверхности рабочего электрода (индикаторный, графитовый).* Перед использованием графитового электрода необходимо восстановить его модифицирующий слой.

В электролизер переносят 10 мл 0,5 М раствора HCl. Затем погружают в раствор электроды: индикаторный, сравнения и вспомогательный.

Подготовку проводят по методике «Формирование поверхности», изложенной в программном обеспечении, прилагаемом к прибору.

Восстановленный графитовый электрод можно использовать в течение 8—12 ч. Между измерениями его обязательно помещают в бидистиллированную воду.

---

<sup>1</sup> В данной методике описаны основные этапы выполнения анализа, которые могут отличаться при использовании анализаторов различных марок. К вольтампероанализаторам прилагаются методики определения элементов в конкретных объектах. Кроме того, в комплект входит автосамплер, позволяющий автоматизировать разбавление проб.

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Определение концентрации ионов меди в «холостой» пробе.* В электролизер помещают 10 мл бидистиллированной воды и 0,2 мл 6 М раствора HCl. Затем погружают в раствор электроды: индикаторный, сравнения и вспомогательный. Определение проводят в соответствии с методикой «Воды», определяемый элемент «Cu» в программном обеспечении. В ходе определения регистрируют вольтамперограммы (в трех повторностях).

3.2. *Регистрация вольтамперограмм стандартного раствора меди.* В электролизер переносят 0,1 мл раствора соли меди с концентрацией 100 (или 1000) мкг/л. В таблицу вносят объем и концентрацию добавки. Затем переходят к регистрации вольтамперограмм в соответствии с программным обеспечением.

3.3. *Определение концентрации ионов свинца и кадмия в «холостой» пробе (определяются совместно).* Определение проводят из той же аликвоты пробы, что и медь. В методике «Воды» выбирают определяемые элементы (Pb, Cd) и далее проводят анализ в соответствии с программным обеспечением.

3.4. *Определение содержания ионов меди, свинца и кадмия в анализируемом растворе.* Результаты анализа холостой пробы на содержание ионов меди, свинца и кадмия записывают в окно «Концентрация в холостой пробе». В электролизер переносят анализируемый раствор и регистрируют вольтамперограммы (в трех повторностях).

**4. Обработка результатов анализа.** Обработка результатов анализа проводится автоматически компьютером. Результаты анализа распечатываются в виде «Протокол анализа», который заносится в лабораторный журнал.

**5. Выводы.** Оформив работу, делают выводы о выполнении поставленных задач. Рассматривают сущность инверсионной вольтамперометрии, особенности вольтамперограмм. Изображают графически вольтамперограммы, полученные в ходе анализа.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какова сущность метода полярографии?
2. Что такое индикаторный электрод, потенциал разложения, поляризация электрода?
3. Что выражает полярограмма?
4. По каким признакам классифицируют полярографические методы анализа?
5. В чем сущность вольтамперометрии?
6. Какие методы определения концентрации веществ в полярографии наиболее распространены?
7. Изобразите принципиальные схемы полярографа, вольтамперометрического анализатора.
8. При полярографировании 50 мл исследуемого раствора, содержащего ионы меди, высота волны равнялась 30 мм. Затем в раствор добавили 1 мл стан-



дартного раствора с титром по иону меди 10 мг/мл. Высота волны в этом растворе 55 мм. Найдите концентрацию меди в исследуемом растворе.

Ответ: 12 мг.

9. При полярографировании исследуемого раствора, содержащего ионы цинка, были получены следующие данные:

E, В	0,40	0,50	0,6	0,65	0,70	0,75	1,00
c, мкА	0	0	0,5	10	27	35	38

Определите высоту полярографической волны графическим методом.

Ответ: 88,5 мм.

10. Рассчитайте константу диффузионного тока для  $\text{Cd}^{2+}$  по следующим данным:

$I_d$ , мкА	0,205	0,418	1,05	2,12
c, моль/л	0,05	0,10	0,25	0,50

Сравнивая значения константы для различных концентраций, сделайте вывод о возможности определения кадмия методом градуировочного графика:  $I_d = f(c)$ .

Ответ:  $4,18 \pm 0,04 \text{ мкА} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3$ .

## Раздел IV

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (ХРОМАТОГРАФИЯ)

## Глава 30

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХРОМАТОГРАФИИ

#### 30.1. Сущность хроматографического анализа

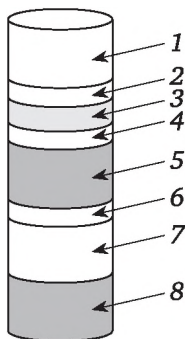
Хроматографический анализ — это физико-химический метод разделения и анализа многокомпонентных смесей.

Основателем хроматографического анализа считают Михаила Семёновича Цвета — отечественного ботаника-физиолога и биохимика (1872—1919).

Его основные научные исследования, относящиеся к химии, посвящены разработке отправных положений хроматографического анализа.

В 1903 г. М. С. Цвет предложил хроматографический метод анализа для разделения пигментов зеленых растений.

Сущность метода: через слой карбоната кальция в стеклянной трубке (колонке) М. С. Цвет пропускал эфирную вытяжку пигментов из зеленых листьев. В слое карбоната кальция появились зоны различного цвета (рис. 30.1).



**Рис. 30.1. Схема хроматограммы в опытах М. С. Цвета:**

- 1 — бесцветная зона (спутники хлорофилла); 2 — желтая (ксантофилл b);  
3 — желто-зеленая (хлорофиллин b); 4 — зелено-синяя (хлорофиллин a);  
5—7 — ксантофилл; 8 — серая (хлорофиллин)

Хроматография основана на различной способности веществ к сорбции и распределении их между двумя несмешивающимися фазами: неподвижная фаза — сорбент, подвижная — элюент.

*Сорбция* — процесс поглощения газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами).

Процесс концентрирования вещества на поверхности сорбента называется *адсорбцией*, поглощения в объеме сорбента — *абсорбцией*. Обратный процесс — *десорбция* (*элюирование*).

Подвижная фаза, прошедшая через сорбент и содержащая разделенные компоненты, называется *элюатом*.

Сущность хроматографического метода разделения смесей заключается в многократном повторении актов сорбции и десорбции компонентов при перемещении их в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе (НФ), тем лучше он сорбируется, дольше задерживается на сорбенте и тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента происходит ее разделение: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше. Таким образом, в хроматографическом анализе сочетаются два аспекта: термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью).

## 30.2. Классификация хроматографических методов

Отличительной чертой хроматографического разделения является наличие двух фаз: неподвижной — сорбент (НФ); подвижной — элюент (ПФ). В зависимости от агрегатного состояния фаз выделяют четыре основных вида хроматографии (табл. 30.1).

Таблица 30.1

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Методы
Твердая	Газообразная	Газовая адсорбционная хроматография (ГАХ)
Твердая	Жидкая	Жидкостная адсорбционная хроматография (ЖАХ)
Жидкая	Газообразная	Газожидкостная хроматография (ГЖХ)
Жидкая	Жидкая	Жидкостно-жидкостная хроматография (ЖЖХ)

Для более точной характеристики хроматографического метода необходимо учитывать механизм разделения и форму хроматографической системы.

В зависимости от характера разделения различают следующие виды хроматографии:

- 1) адсорбционная — основана на различной способности разделяемых компонентов к адсорбции;
- 2) распределительная — основана на различной растворимости разделяемых компонентов в неподвижной и подвижной фазах;
- 3) ионообменная — основана на обмене ионов между сорбентом и анализируемым раствором.

В процессе разделения возможно химическое взаимодействие неподвижной фазы с разделяемым компонентом: осадочная хроматография; комплексообразовательная хроматография; окислительно-восстановительная хроматография.

Под формой хроматографической системы понимают состояние сорбента, т. е. находится ли он в колонке, в тонком слое, на пластинке или на бумаге.

Колоночная система — сорбент находится в колонках: газовая; жидкостная; высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Плоскостная система — сорбент наносится на пластинку или на бумагу: бумажная; тонкослойная хроматография.

Эти виды хроматографии широко используются в качественном и полуколичественном анализе.

С учетом всех трех принципов классификации разработано много разновидностей хроматографических методов анализа.

Развитие теории и практики хроматографии происходило и продолжается по нескольким направлениям, существует много вариантов хроматографического разделения, но мы остановимся только на основных хроматографических системах, которые наиболее часто используются в анализе сельскохозяйственных объектов (табл. 30.2).

Таблица 30.2

**Основные хроматографические системы**

Вид	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма	Механизм разделения
Газовая	Газ Газ	Жидкость Жидкость	Колонки Колонки	Распределительный Адсорбционный
Жидкостная	Жидкость Жидкость	Твердая Твердая	Колонки Колонки	Распределительный Адсорбционный
Бумажная	Жидкость	Бумага	Полосы или листы	Распределительный или адсорбционный
Тонкослойная (ТСХ)	Жидкость	Твердая	Тонкий слой на пластинке	Адсорбционный или распределительный
Ионообменная	Жидкость	Твердая	Колонка	Ионный обмен

Современные хроматографические методы анализа позволяют определить почти все компоненты пищевых продуктов, почв, растений, удобрений.

Одним из самых простых и дешевых методов считают методы, основанные на использовании бумажной, тонкослойной и ионообменной хроматографии. Их применяют для определения пестицидов, тяжелых металлов, микотоксинов и других соединений в воздухе, воде, почве, растениях.

К более дорогостоящим относятся газовая и газожидкостная хроматографии, требующие сложного оборудования, но, тем не менее, они широко используются в анализе объектов окружающей среды на содержание различных газов, органических и неорганических соединений.

Хроматография — гибридный аналитический метод, в котором хроматографическое разделение сочетается с последующим определением компонентов, поэтому детектирование сигнала, обработка результатов анализа занимает важное место.

По цели хроматографирования выделяют: аналитическую хроматографию (качественный и количественный анализ), промышленную (автоматическое управление процессом) и препаративную (получение чистых веществ).

### 30.3. Теоретические основы хроматографии

Теория хроматографического разделения была разработана, в основном, применительно к газожидкостной хроматографии. Благодаря большой скорости разделения в газовой хроматографии ее широко используют в практике. Использование газа в качестве подвижной фазы позволяет упростить теорию, так как взаимодействие газ — неподвижная фаза очень мало.

В хроматографической системе происходит распределение компонентов анализируемой пробы между неподвижной и подвижной фазами.

Графически процесс разделения компонентов пробы изображают в виде хроматограмм: внутренняя хроматограмма — распределение компонентов на колонке (рис. 30.1); внешняя — распределение веществ в элюате (рис. 30.2). Внешнюю хроматограмму строят в координатах: по оси ординат — концентрация вещества в элюате  $c$  (или аналитический сигнал); по оси абсцисс — объем элюата  $V$  (или время удерживания  $t_R$ ).

Максимальная концентрация определяемого компонента (пик  $h$ ) ограничивается фронтом, соответствующим возрастанию концентрации компонента до максимальной, и тылом, отвечающим убыванию концентрации компонента.

Ширина пика у основания  $W$  называется зоной. Расширение основания называется размытием пика; пик может быть с размытым фронтом или размытым тылом. Основной характеристикой определяемого компонента является *удерживаемый объем* ( $V_R$ ) или соответствующее ему *время удерживания* ( $t_R$ ) — время, необходимое для элюирования максимальной концентрации компонента. Четкость разделения компонентов увеличивается с увеличением разности времен удерживания. При постоянных

условиях хроматографирования значения  $V_R$  и  $t_R$  строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ. В зависимости от способа перемещения разделяемой смеси в сорбенте различают три вида анализа: фронтальный, вытеснительный и элюентный.

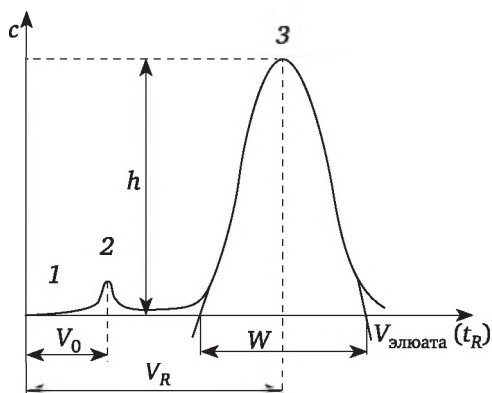


Рис. 30.2. Хроматограмма:

- 1 — чистый элюент (нулевая линия); 2 — пик несорбируемого компонента; 3 — пик определяемого компонента;  $h$  — высота пика, мм;  $V_0$  — объем чистой подвижной фазы, см<sup>3</sup>;  $V_R$  — удерживаемый объем, см<sup>3</sup>;  $W$  — ширина пика основания;  $t_R$  — время удерживания

При фронтальном анализе пробу непрерывно добавляют в систему. Первая зона хроматограммы содержит наименее сорбируемое вещество и только это вещество получают в чистом виде.

В вытеснительном анализе подвижная фаза имеет большее сродство к неподвижной фазе, чем растворенное вещество. Компоненты пробы вытесняются из неподвижной фазы элюентом (подвижная фаза).

Наиболее широкое распространение получил элюентный анализ. Разделение в этом случае происходит благодаря разному сродству компонентов пробы к неподвижной фазе. Подвижная фаза служит только для перемещения пробы через хроматографическую систему, разделяемые компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. Хроматограмма элюентного анализа представляет собой несколько пиков (по числу компонентов).

Процесс распределения веществ между неподвижной и подвижной фазами в хроматографии характеризуется *равновесным коэффициентом распределения*  $D$ :

$$D = \frac{c_s}{c_m}, \quad (30.1)$$

где  $c_s$  — концентрация растворенного вещества в неподвижной фазе;  $c_m$  — концентрация растворенного вещества в подвижной фазе.

Чем больше коэффициент распределения, тем большая часть вещества находится в неподвижной фазе. Скорость перемещения веществ



по системе обратно пропорциональна коэффициенту распределения, что является основой любого хроматографического разделения. Отношение коэффициентов распределения двух растворенных веществ определяет эффективность разделения:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}, \quad (30.2)$$

где  $\beta$  — коэффициент разделения,  $D_1$ ,  $D_2$  — коэффициенты распределения первого и второго компонентов.

Чем больше различие коэффициентов распределения, тем эффективнее разделение. Следовательно, основой любого хроматографического разделения является различие коэффициентов распределения:  $D_1 \neq D_2$ .

Хроматографическое разделение зависит от селективности сорбента и термодинамических свойств веществ в системе сорбент — элюент. Для решения вопроса о возможности хроматографического разделения смеси на отдельные компоненты сопоставляют коэффициент селективности  $\alpha$  и разрешение  $R_s$ .

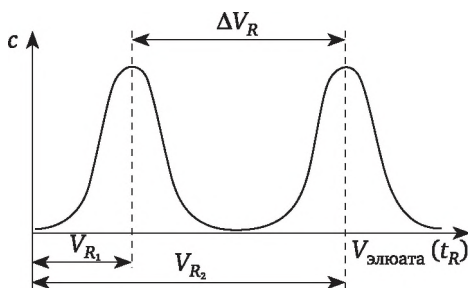
Коэффициент селективности определяет относительное удерживание или относительную подвижность разделяемых веществ:

$$\alpha = \frac{V_{R2}}{V_{R1}}, \quad (30.3)$$

где  $V_{R2}$  — удерживаемый объем второго компонента;  $V_{R1}$  — удерживаемый объем первого компонента.

При  $\alpha = 1$  разделение в данных условиях невозможно.

Для пары веществ селективность можно определить графически как расстояние между центрами зон, которому соответствует разность в объемах удерживания (рис. 30.3).



**Рис. 30.3. Графическое определение селективности:**

$V_{R2}$  — удерживаемый объем второго компонента;  $V_{R1}$  — удерживаемый объем первого компонента;  $\Delta V_R$  — селективность

Удерживаемый объем включает в себя объем для вымывания несорбируемого компонента  $V_m$ , поэтому введено понятие исправленного удерживаемого объема  $V'_R = V_R - V_m$ . С учетом исправленного удерживаемого

мого объема можно рассчитать разность объемов удерживания по уравнению (30.4):

$$\Delta V_R = V_{R_2} - V_{R_1} = (V_{m_2} + D_2 V_s) - (V_{m_1} + D_1 V_s) = \Delta D \cdot V_s, \quad (30.4)$$

где  $D$  — коэффициент распределения;  $V_s$  — объем неподвижной фазы.

Различие объемов удерживания  $\Delta V_R$  пропорционально разности коэффициентов распределения  $\Delta D$  и количеству неподвижной фазы  $V_s$ .

Отношение разности объемов удерживания (или времени удерживания  $\Delta t_R$ ) к ширине пика у основания зоны является мерой полноты разделения двух анализируемых веществ и называется *разрешением*  $R_s$  (для двух близких пиков  $W_1 = W_2$ ):

$$R_s = \frac{\Delta V_R}{W} = \frac{\Delta t_R}{W}. \quad (30.5)$$

Объединяя уравнения (30.4) и (30.5), получают выражение:

$$R_s = \frac{\Delta D \cdot V_s}{W}. \quad (30.6)$$

Разрешение зависит от ширины пиков и от расстояния между их максимумами. Полнота разделения обратно пропорциональна ширине зоны.

В ходе хроматографического разделения под действием ряда факторов может происходить размывание зоны и увеличение ее ширины  $W$  (рис. 30.4).

Для характеристики размывания зон используют понятие высоты, эквивалентной теоретической тарелке  $H$ .

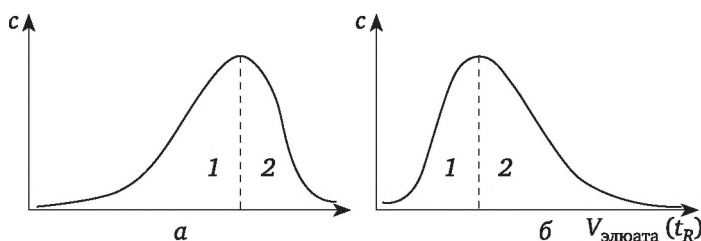


Рис. 30.4. Виды размывания зоны:

$a$  — размывание фронта зоны;  $b$  — размывание тыла зоны;  
1 — фронт; 2 — тыл

Понятие теоретической тарелки для описания хроматографического процесса было введено в соответствии с теорией А. Мартина и Р. Синджа в 1942 г. Согласно модели Мартина и Синджа хроматографическую колонку можно представить как ряд узких слоев или зон, так называемых тарелок. На каждой тарелке устанавливается равновесное распределение вещества. Движение подвижной фазы приводит к переносу вещества с одной тарелки на следующую и т. д. При этом на тарелке

происходит новое распределение вещества между неподвижным сорбентом и подвижной фазой. В результате перемещения и перераспределения вещество оказывается в нескольких слоях или тарелках, причем в средних слоях его концентрация будет максимальной. Условно колонка представляется в виде некоторого числа тарелок, на каждой из которых за время прохождения подвижной фазы успевает установиться равновесие распределяющихся компонентов между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной. Следовательно, теоретическая тарелка — гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесия между двумя фазами.

*Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)*, — толщина сорбционного слоя, необходимая для того, чтобы раствор, поступивший из предыдущего слоя, пришел в равновесие со средней концентрацией растворенного вещества в подвижной фазе этого слоя. Высота  $H$  отражает качество сорбента и заполнение им колонки. ВЭТТ определяется, как отношение длины хроматографической системы  $L$  к числу теоретических тарелок  $N$ :

$$H = L/N. \quad (30.7)$$

Число теоретических тарелок легко рассчитать из хроматограммы, сравнивая ширину пика  $W$  и время пребывания компонента в колонке  $t_R$ :

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2. \quad (30.8)$$

Чем меньше ВЭТТ, тем эффективнее колонка.

Для сильноудерживаемых веществ число теоретических тарелок определяется по уравнению:

$$N = \frac{16 \cdot \alpha^2}{(\alpha - 1)^2}, \quad (30.9)$$

где  $\alpha$  — коэффициент селективности.

Чем меньше коэффициент селективности, тем большее число  $N$  необходимо для разделения веществ.

Размывание зон зависит от равномерности движения потока подвижной фазы, молекулярной диффузии, достижения состояния равновесия. Чем меньше размывание зон, тем выше эффективность разделения.

Для успешного хроматографического разделения можно выделить следующие условия.

1. Подвижная и неподвижная фазы должны характеризоваться различными коэффициентами распределения относительно разделяемых веществ.

2. Разделение улучшается при увеличении количества неподвижной фазы (сорбента) и длины колонки.

3. Для уменьшения размывания зон подбирают высоко- и монодисперсную подвижную фазу, определяют оптимальную скорость подвижной фазы.

4. Разделение улучшается с понижением температуры, но при этом возрастает время анализа.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. В чем сущность хроматографии?
2. Какие признаки положены в основу классификации хроматографических методов анализа?
3. Перечислите основные хроматографические системы и укажите их отличительные признаки.
4. Что такое хроматограмма? В чем отличие внутренней хроматограммы от внешней?
5. Каковы основные параметры хроматограммы?
6. Что такое удерживаемый объем и исправленный удерживаемый объем?
7. Какие показатели характеризуют эффективность разделения в хроматографии?
8. Какова длина хроматографической колонки, если число теоретических тарелок равно 10 000, а ВЭТТ равна 0,1 мм?

*Ответ:* 1 м.

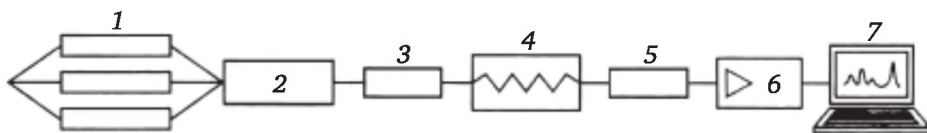
## Глава 31

# ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### 31.1. Виды газовой хроматографии

Газовая хроматография относится к наиболее чувствительным и экспрессным методам анализа. Основные элементы газохроматографической системы — источник сжатого газа и колонка с неподвижной фазой (рис. 31.1).

При проведении анализа через хроматографическую колонку, содержащую сорбент, пропускают газ-носитель, в который у входа в колонку вводят небольшую порцию анализируемого вещества.



**Рис. 31.1. Принципиальная схема газового хроматографа:**

1 — баллоны с газом-носителем, воздухом (водородом); 2 — блок подготовки газов; 3 — блок ввода пробы; 4 — хроматографическая колонка в термостате; 5 — детектор; 6 — усилитель; 7 — регистратор

Газ-носитель (подвижная фаза) должен отвечать следующим требованиям: инертность; малая вязкость; отсутствие поглощения сорбентом; обеспечение высокой чувствительности детектора; доступность; взрывобезопасность; высокая степень чистоты («х.ч.»). Наиболее часто используют азот, гелий, аргон, диоксид углерода, воздух, водород и реже неон. Самым доступным является азот, он вполне безопасен в обращении, его можно использовать в хроматографии с различными детекторами. Из недостатков азота следует отметить значительную вязкость и низкую теплопроводность, что снижает чувствительность.

Водород имеет малую вязкость, а потому может быть использован при работе с длинными колонками. Применение водорода ограничено из-за его взрывоопасности.

Аргон и гелий вполне безопасны в работе, но к их чистоте предъявляют особо жесткие требования; они дорогостоящие, в связи с чем их применение ограничено.

Точность анализа во многом зависит от свойств адсорбента: адсорбент должен обладать селективностью, низкой летучестью, химической

инертностью. Кроме того, он должен иметь большую удельную поверхность, механическую прочность, однородность частиц по размерам, пористость структуры и быть термостойким.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают два вида газовой хроматографии: *газотвердофазная* (газоадсорбционная) и *газожидкостная*. В газотвердофазной в роли неподвижной фазы выступают разнообразные минеральные и полимерные адсорбенты: активные угли; силикагель; полихром-1; полисорб-2; силихром и др.

В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель.

**Газоадсорбционная хроматография (ГАХ).** В ГАХ применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью (10—1000 м<sup>2</sup>/г) и распределение веществ между фазами определяется процессами адсорбции. Для количественного анализа важно, чтобы количество адсорбированного вещества на поверхности адсорбента  $c_s$  было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе (подвижной)  $c_m$ :

$$c_s = k \cdot c_m, \quad (31.1)$$

где  $k$  — константа адсорбции.

В этом случае каждый компонент перемещается вдоль колонки с постоянной скоростью и разделение обусловлено различной скоростью их перемещения.

Эффективность разделения зависит не только от правильности выбора неподвижной фазы и твердого носителя, но и способа подготовки сорбента.

Адсорбенты для ГАХ перед употреблением обычно активируют при 50 °С в течение 4—8 ч. Основные недостатки этого метода хроматографии обусловлены неоднородностью поверхности активных адсорбентов, что делает невозможным определение сильно адсорбирующихся полярных молекул.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп (рис. 31.2).

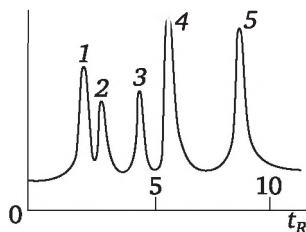


Рис. 31.2. Разделение неорганических газов методом ГАХ (пики):

1 — кислорода; 2 — азота; 3 — оксида углерода(II);

4 — метана; 5 — диоксида углерода

**Газожидкостная хроматография (ГЖХ).** ГЖХ имеет большее распространение, обусловленное разнообразием жидких неподвижных



фаз (НЖФ), обеспечивающих получение воспроизводимых по эффективности колонок.

Механизм распределения компонентов основан на различной растворимости их в жидкой неподвижной фазе.

По степени полярности НЖФ классифицируются как: неполярные (углеводороды), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилламины).

Для обеспечения селективности колонки необходимо правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Одно из условий: полярности неподвижной фазы и веществ анализируемой пробы должны быть близки. С увеличением полярности НЖФ время удерживания полярных соединений возрастает.

Порядок элюирования компонентов пробы, имеющих близкую полярность, зависит от температур их кипения: чем больше разность температур кипения, тем полнее разделение веществ.

Твердые носители в газожидкостной хроматографии должны быть механически прочными, с небольшим и одинаковым размером частиц и инертными, чтобы исключить адсорбцию анализируемых веществ на их поверхности. Промывка носителя концентрированной кислотой (например, хлороводородной) может уменьшить его активность, тем не менее, необходима дополнительная поверхностная обработка силиконом для устранения активных центров носителя. Силанизация твердого носителя обязательна для колонок с малым содержанием жидкой фазы и при анализе полярных проб. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорба, стеклянных гранул, фторуглеродного полимера.

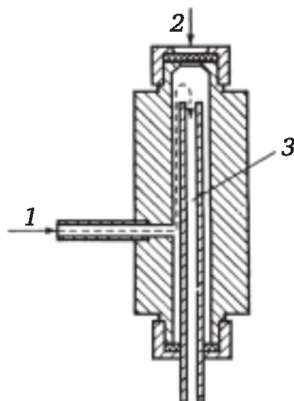
На эффективность разделения оказывает большое влияние однородность набивки колонки. Колонку со свежей набивкой необходимо нагревать в течение нескольких часов умеренным потоком газа-носителя для удаления летучих загрязнений и более равномерного распределения жидкой фазы на твердом носителе (в течение 8—40 ч при температуре на 25—50 °C выше рабочей).

Ввод анализируемой пробы в газохроматографическую колонку — один из ответственных моментов. Наиболее широко для ввода пробы используют: а) шприцы, б) запасные ампулы, в) делители потока, г) дозаторы для ввода проб газа (рис. 31.3).

Для эффективного разделения газов необходимо, чтобы введенная проба без разбавления в испарителе попала в колонку.

## **31.2. Детекторы в газовой хроматографии**

Детекторы предназначены для количественного определения компонентов анализируемой смеси. В состав газовых хроматографов вводят детекторы в зависимости от используемого газа-носителя (табл. 31.1).



**Рис. 31.3. Устройство для ввода проб в хроматографическую колонку:**

1 — вход газа-носителя; 2 — ввод пробы;  
3 — хроматографическая колонка

*Таблица 31.1*

**Метрологические характеристики некоторых газохроматографических детекторов**

Детектор	Газ-носитель	Предел обнаружения	Диапазон линейности
Катарометр	He, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	10 <sup>-12</sup> г/мл	10 <sup>5</sup>
Пламенно-ионизационный	He, N <sub>2</sub>	10 <sup>-12</sup> г/с	10 <sup>7</sup>
Электронного захвата	Ni, Ar + 10 % CH <sub>4</sub>	10 <sup>-14</sup> г/мл	10 <sup>4</sup>
Термоионный	He, N <sub>2</sub>	10 <sup>-15</sup> г/с	10 <sup>3</sup>
Масс-спектрометр		10 <sup>-12</sup> г	10 <sup>6</sup>

Основные требования к детекторам: высокая чувствительность, селективность, линейность и быстродействие.

**Чувствительность** характеризуется минимальной концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя, которая может быть зарегистрирована. Наиболее чувствительный детектор — термоионный.

**Линейность** — пропорциональность между концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя на выходе из колонки и сигналом детектора. Это значит, что при построении графика «сигнал детектора — концентрация вещества» образуется прямолинейный участок градуировочной прямой. По этому параметру лучшим является пламенно-ионизационный детектор.

**Селективность** детектора определяется различной чувствительностью к отдельным соединениям или классам.

**Быстродействие** — способность детектора реагировать на быстрое изменение концентрации вещества, проходящего через него. Количественно быстродействие оценивается значением *постоянной вре-*

мени. Время, в течение которого сигнал детектора изменится на 63 % по сравнению с максимальной его величиной, называется постоянной времени.

Различают *универсальные* детекторы, реагирующие на каждый компонент пробы, и *селективные*, реагирующие на функциональные группы соединений. По характеру взаимодействия вещества с детектором возможны два вида:

а) *деструктивные* — детектор разрушает пробу во время детектирования;

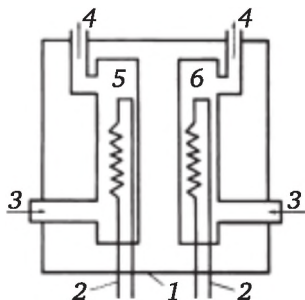
б) *недеструктивные* — сохраняется вещество, можно собрать пробу и повторно детектировать.

Наиболее широко применяются:

а) детектор по теплопроводности (катарометр) — универсальный, недеструктивный;

б) детекторы ионизационные — селективные, деструктивные.

*Катарометр* очень широко применяется в газовой хроматографии (рис. 31.4). Он недорог, удобен, достаточно чувствителен и универсален.



**Рис. 31.4. Схема детектора по теплопроводности:**

1 — корпус; 2 — чувствительный элемент, соединенный с источником питания и мостом Уитстона;

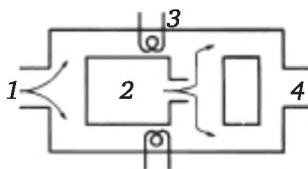
3 — ввод газа-носителя; 4 — вывод газа-носителя;

5 — сравнительная ячейка; 6 — рабочая ячейка

В схему детектора входят два проволочных сопротивления 2, одно из которых контактирует с анализируемой пробой 6, а второе — с чистым газом-носителем 5. Они находятся в нагретом состоянии, для чего через них пропускают постоянный ток.

Если газ-носитель содержит примеси, то меняется теплопроводность газа и соответственно температура спирали. Поскольку электрическое сопротивление пропорционально температуре, это вызывает появление электрического сигнала, величина которого зависит от параметров работы детектора и разницы в теплопроводности определяемого соединения и газа-носителя.

*Детектор по плотности* газа похож на катарометр в том, что сигнал образуется благодаря изменению сопротивления проволочных элементов вследствие разницы в потере теплоты (рис. 31.5).

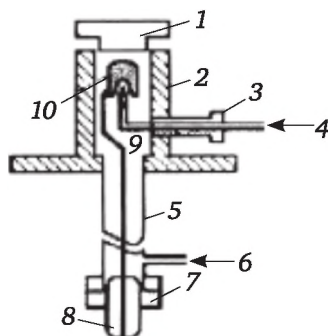


**Рис. 31.5. Схема детектора по плотности:**  
1 — ввод газа-носителя; 2 — газ-носитель и проба;  
3 — элемент сопротивления; 4 — вывод газа

Детектор по плотности чувствителен к изменению скорости газа. Одним из основных достоинств этого детектора является возможность проведения количественного анализа без предварительной калибровки.

Ионизационные детекторы содержат источник ионизации и систему чувствительных электродов: в одних детекторах происходит ионизация определяемого вещества, в других — газа-носителя.

Определение следовых количеств загрязняющих веществ в окружающей среде стало возможным лишь после появления **пламенно-ионизационного детектора (ПИД)**, впервые описанного Мак-В<sub>Р</sub> Уильямом и Дьюаром в 1958 г. ПИД — чувствительный универсальный детектор, принцип действия которого основан на измерении электропроводности водородного пламени, которая резко возрастает при попадании в него ничтожных количеств органических веществ. Этот детектор напоминает обычную бытовую газовую горелку, только вместо газа в ней для горения используют водород (рис. 31.6). Газ-носитель (азот), поступающий в детектор из колонки, является прекрасным электроизолятором, но проводимость его существенно возрастает благодаря ионам, образующимся при горении органических соединений в водородном пламени.



**Рис. 31.6. Схема пламенно-ионизационного детектора:**  
1 — крышка; 2 — корпус; 3 — изолятор; 4 — вход газа-носителя

Элюат (в токе азота) смешивается в детекторе с водородом и поступает к соплу горелки (9), к которой одновременно подается очищенный воздух. Горение происходит между электродами 9 и 10, на которые подается напряжение порядка 100—300 В. При сгорании органиче-

ских веществ образуются заряженные частицы (ионы), а подаваемое на электроды напряжение заставляет ионы перемещаться от одного электрода к другому. Таким образом, возникает ионный ток, который измеряется электрометром и после усиления регистрируется на хроматограмме в виде пиков.

Отклик ПИД пропорционален числу атомов углерода в молекуле, причем этот отклик изменяется при переходе от одного класса органических соединений к другому не очень значительно. Простота в обращении, быстрый отклик, высокая стабильность даже при небольших изменениях скорости газа-носителя обеспечили широкое применение ПИД в анализе объектов окружающей среды. ПИД реагирует практически на все соединения, кроме  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , оксидов азота, серы, углерода, воды и инертных газов.

В детекторе электронного захвата (ЭЗД) для генерирования постоянного тока путем ионизации газа-носителя используют тритий или  $^{63}Ni$ . Присутствие в элюате соединения, способного поглощать электроны, приводит к уменьшению фонового тока на величину, пропорциональную концентрации этого соединения. Данный детектор целесообразно использовать для анализа галогеносодержащих пестицидов, металлоорганических и карбонильных соединений с сопряженными двойными связями.

Для измерения и автоматической записи сигналов детектора применяют регистрирующие приборы. Современные хроматографы укомплектованы компьютерным блоком, в котором проводится полная обработка хроматограмм до конечного результата.

Краткая сравнительная характеристика некоторых детекторов приведена в табл. 31.2.

Таблица 31.2

**Сравнительная характеристика детекторов**

Детектор	Применение	Калибровка	Недостатки
По теплопроводности (ДТП)	Реагирует на все вещества	Необходима	Чувствительны к изменению температуры и скорости потока
По плотности газа (ДПГ)	Любой газ или пар, отличный по плотности от газа-носителя	Нет необходимости	Очень чувствительны к изменению температуры
Пламенно-ионизационный (ДИП)	Все органические вещества	Необходима	Необходимость использования водорода
Термоионизационный (ТИД)	Все галогено- и фосфорсодержащие соединения	Необходима	Необходимость использования водорода
Пламенно-фотометрический (ДПФ)	Серо-, фосфор- и азотсодержащие соединения	Необходима	Необходимость использования водорода

### 31.3. Количественная оценка хроматограмм

Количественный анализ проводят, измеряя высоту или площадь пика, так как эти параметры пропорциональны концентрации вещества в хроматографической зоне.

Для количественной оценки результатов анализа используют методы: нормирования, внутреннего стандарта и градуировочного графика.

**Метод нормирования** основан на сравнении площади пика определяемого компонента смеси с общей площадью пиков всех компонентов пробы.

Концентрацию компонента находят по уравнению:

$$c_1 = \frac{S_1 \cdot k_1 \cdot 100}{S_1 \cdot k_1 + S_2 \cdot k_2 + \dots + S_n \cdot k_n}, \quad (31.2)$$

где  $c_1$  — концентрация определяемого компонента в смеси, %;  $S_1, S_2, \dots, S_n$  — площади пиков отдельных компонентов смеси, мм<sup>2</sup>, [ $S = 1/2w \cdot h$  или  $S = h \cdot V_{уд}$ ];  $k_1, k_2, \dots, k_n$  — калибровочные коэффициенты к площади пиков определяемых веществ.

Калибровочные коэффициенты получают при анализе стандартных образцов:

$$k_x = \frac{S_{ст}}{S_x} \cdot \frac{c_x}{c_{ст}} \cdot k_{ст}. \quad (31.3)$$

**Метод внутреннего стандарта** основан на введении в пробу стандартного вещества известной концентрации, зона которого не перекрывается зоной компонентов анализируемой смеси.

Содержание определяемого вещества  $c_x$  (%) вычисляют по уравнению:

$$c_x = k \cdot r \cdot \frac{S_x}{S_{в.ст}} \cdot 100, \quad (31.4)$$

где  $k$  — поправочный коэффициент определяемого компонента;  $S_x$  и  $S_{в.ст}$  — площади пиков определяемого вещества и стандарта;

$$r = m_{в.ст} / m_{см}, \quad (31.5)$$

где  $m_{в.ст}$  и  $m_{см}$  — масса внутреннего стандарта и масса анализируемой смеси, мг.

**Метод абсолютной калибровки (градуировочного графика)** основан на предварительном получении хроматограмм серии стандартных растворов определяемых компонентов.

Для каждого компонента строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массу (или концентрацию) стандарта, по оси ординат — площадь пика (или его высоту).



При хроматографировании анализируемой смеси измеряют площадь пика или высоту определяемого компонента и находят соответствующее им количество компонента. Зная общее количество смеси, введенной в колонку, можно рассчитать содержание в пробе данного компонента:

$$c_i = (m_i / m_{\text{об}}) \cdot 100, \quad (31.5)$$

где  $c_i$  — концентрация определяемого компонента, %;  $m_i$  — масса компонента;  $m_{\text{об}}$  — масса смеси.

## 31.4. Лабораторная работа. Анализ смеси органических растворителей методом газожидкостной хроматографии

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить основы теории газовой хроматографии и приобрести навыки работы с газовым хроматографом. Освоить методику газожидкостной хроматографии. Освоить количественную обработку хроматограмм методом нормирования. Рассчитать калибровочные коэффициенты.

1.2. *Сущность метода.* Анализ смеси органических растворителей методом газожидкостной хроматографии основан на различной растворимости их в неподвижной жидкой фазе. Наименее растворимое вещество выходит первым из колонки.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* газовый хроматограф; хроматографическая колонка:  $L$  — 2 м; неподвижная фаза — диоктилфталат; детектор — ДТП (катарометр); микрошприц; пенный расходомер; бензол, ацетон, диэтиловый эфир; пробирки.

**2. Подготовка к выполнению задания.** 2.1. *Подготовка хроматографа к работе.* Включают прибор согласно инструкции (см. правила работы в описании прибора). Доводят температуру колонки, детектора, испарителя до требуемого значения. Регулируют скорость газа-носителя, добиваясь устойчивого положения нулевой линии на самописце (вывод на режим). Температура термостата колонок 40 °С. Токовая нагрузка на плечи катарометра 85—95 мА.

2.2. *Приготовление анализируемой пробы.* Готовят смесь строго известного состава (диэтиловый эфир, ацетон, бензол).

2.3. *Составление таблицы для записи данных.*

Таблица 1

Результаты хроматографирования смеси органических растворителей

Компонент смеси	Высота пика $h$ , мм				с, %	Площадь пика $S$ , мм <sup>2</sup>				$c_i$ , %
	1	2	3	ср.		1	2	3	ср.	
Диэтиловый эфир										
Ацетон										
Бензол										

**3. Выполнение анализа.** 3.1. *Взятие пробы.* Микрошприцем отбирают анализируемую смесь (1—1,5 оборота барабана микрошприца). Многократным наполнением шприца анализируемым раствором и быстрым его выталкиванием шприц освобождается от пузырьков воздуха. В шприц набирают жидкости в два раза больше того количества, которое будет введено в испаритель хроматографа. Шприц держат вертикально вверх с надетым на иглу кусочком фильтровальной бумаги, чтобы попавший пузырек воздуха переместился к основанию иглы. Затем перемещают поршень шприца до нужного объема, а вытесненную жидкость удаляют вместе с кусочком фильтровальной бумаги. Поршень шприца вновь слегка отводят назад и делают забор небольшого количества воздуха в шприц. Этот запас воздуха проявится на хроматограмме в виде пика и позволит вести отсчет времени и другие расчеты.

3.2. *Ввод пробы в испаритель хроматографа.* При вводе пробы шприц удерживается двумя руками. Иглой шприца прокалывают резиновую прокладку испарителя и одновременно удерживают поршень от возможного выталкивания за счет избыточного давления газов в хроматографе. Иглу вводят как можно глубже в испаритель, нажимают поршень и выжидают 1—2 с, а затем быстро и плавно вынимают иглу, придерживая поршень пальцем.

3.3. *Запись хроматограммы.* Включают самописец. Через 5—7 мин самописец вычертит три пика. Опыт повторяют 3 раза. Затем отключают самописец, снимают диаграмму и приступают к ее расшифровке.

**4. Обработка результатов по методу нормирования.** 4.1. *Измерение высоты пика.* Первый пик соответствует диэтиловому эфиру, второй — ацетону, третий — бензолу. Измеряют высоту каждого пика в миллиметрах, сумму их принимают за 100 %.

4.2. *Расчет содержания каждого компонента по высотам пика.* Концентрацию каждого компонента находят по формуле

$$c_i = (h_i \cdot 100) / \sum h_i,$$

где  $c_i$  — содержание определяемого компонента, %;  $h_i$  — высота пика определяемого компонента, мм;  $\sum h_i$  — сумма пиков всех определяемых компонентов.

Результаты заносят в табл. 1.

4.3. *Измерение площади каждого пика.* Площадь каждого пика вычисляют по формуле

$$S_i = 0,5(h_i W_i),$$

где  $S$  — площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;  $h_i$  — высота пика определяемого компонента, мм;  $W_i$  — ширина основания пика определяемого компонента, мм.

4.4. *Расчет содержания компонентов по площадям пиков.* Содержание каждого компонента находят по формуле

$$c_i = (S_i \cdot 100) / \sum S_i,$$

где  $c_i$  — содержание определяемого компонента в смеси, %;  $S_i$  — площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;  $\sum S_i$  — сумма площадей всех пиков.

Результаты измерений заносят в табл. 1 и сравнивают с данными по высотам пиков.

**5. Обработка результатов анализа методом внутренней нормировки с введением калибровочных коэффициентов.** 5.1. *Расчет калибровочных коэффициентов к высотам пиков.* Один из компонентов смеси принимают за стандарт, например ацетон. Его коэффициент приравнивают к единице. Остальные коэффициенты при измерении высот рассчитывают по формуле

$$k_h = (c_i \cdot h_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} \cdot h_i),$$

где  $k_h$  — калибровочный коэффициент к высоте пика определяемого компонента;  $c_i$ ,  $c_{\text{ст}}$  — концентрации определяемого вещества и стандарта.

5.2. *Расчет калибровочных коэффициентов к площадям пиков:*

$$k_s = (c_i \cdot S_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} \cdot S_i),$$

где  $k_s$  — калибровочный коэффициент к площади пиков;  $c_i$ ,  $c_{\text{ст}}$  — концентрации определяемого вещества и стандарта;  $S_i$ ,  $S_{\text{ст}}$  — площади пиков определяемого вещества и стандарта,  $h_i$ ,  $h_{\text{ст}}$  — высоты пиков определяемого вещества и стандарта.

5.3. *Расчет содержания каждого компонента с учетом калибровочных коэффициентов к высотам пиков:*

$$c_i = (h_i \cdot k_i \cdot 100) / \sum (h \cdot k),$$

где  $c_i$  — концентрация определяемого вещества в смеси, %;  $h_i$  — высота пика, определяемого компонента, мм;  $\sum (h \cdot k)$  — сумма произведений высоты пика на соответствующий калибровочный коэффициент всех компонентов смеси;  $k_i$  — калибровочный коэффициент к высоте пика определяемого вещества.

5.4. *Расчет содержания каждого компонента с учетом калибровочных коэффициентов к площадям пиков:*

$$c_i = (S_i \cdot k_s \cdot 100) / \sum (S \cdot k),$$

где  $c_i$  — концентрация определяемого компонента в смеси, %;  $S_i$  — площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;  $k_s$  — калибровочный коэффициент к площади пика определяемого компонента;  $\sum (S \cdot k)$  — сумма произведений площади пика на калибровочный коэффициент всех компонентов смеси.

Полученные данные заносят в табл. 2.

Таблица 2

**Расчет концентраций компонентов смеси с учетом их калибровочных коэффициентов**

Компонент	По высотам пиков			По площадям		
	$h_{cp}$	$K_h$	$c$	$h_{cp}$	$k_s$	$c$
Диэтиловый эфир						
Ацетон						
Бензол						

**6. Выводы.** Выполнив все расчеты, делают вывод о выполнении поставленных задач. Сравнивают данные, рассчитанные по методу нормировки без введения коэффициентов, с данными, полученными с учетом калибровочных коэффициентов. Рассчитывают абсолютную и относительную погрешность результатов хроматографирования.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность газовой хроматографии? Укажите ее разновидности.
2. Какие требования предъявляют к газу-носителю? Дайте сравнительную характеристику применяемых газов.
3. Каковы особенности газожидкостной хроматографии?
4. Изобразите схему газового хроматографа, указав основные блоки и их назначение.
5. Каковы условия разделения органических растворителей методом газожидкостной хроматографии?
6. Какие виды детекторов используют в газовой хроматографии?
7. Какой детектор лучше всего подходит при анализе почвы на содержание пестицидов?
8. Рассчитайте содержание газов (%) в смеси по результатам анализа методом ГЖХ:

Газ	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$
Площадь пика $S$ , мм	5	7	5	4
$k$	0,60	0,77	1,00	1,11

Ответ (%): 16,83; 30,23; 28,04; 24,90.

9. Какие факторы влияют на точность анализа в ГЖХ?

10. Вычислите объемы удерживания  $V_R$  для компонентов газовой смеси по результатам хроматографирования: скорость газа-носителя 3 л/ч; время удерживания 14 с ( $C_2H_6$ ); 21,3 с ( $C_3H_8$ ); 35,5 с ( $C_4H_{10}$ ).

Ответ (мл): 11,67; 17,75; 29,58.

## Глава 32

# ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### 32.1. Классификация методов жидкостной хроматографии

К жидкостной хроматографии относят методы хроматографического анализа, в которых подвижной фазой служит жидкость. Жидкостная хроматография применима для разделения более широкого круга веществ, чем газовая.

По механизму разделения компонентов между неподвижной и подвижной фазами различают несколько видов жидкостной хроматографии.

**Адсорбционная жидкостная хроматография** основана на использовании различных адсорбентов в роли неподвижной фазы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксиды металлов, кизельгур, диатомит и др.).

**Ионообменная, ионная и ион-парная жидкостная хроматография** основана на процессе замещения ионов неподвижной фазы (ионитов) ионами анализируемого раствора (подвижной фазы).

**Распределительная хроматография** (жидкостно-жидкостная) основана на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

**Эксклюзионная жидкостная хроматография** основана на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами.

Методы жидкостной хроматографии классифицируют в зависимости от формы хроматографической системы и техники выполнения анализа (табл. 32.1).

Таблица 32.1

Методы жидкостной хроматографии

Метод	Механизм разделения	Форма системы	Область применения
Ионообменная (ИОХ)	Ионный обмен	Колонки	Разделение и определение ионов
Ионная (ИХ)	То же	Ионные хроматографы	То же

Метод	Механизм разделения	Форма системы	Область применения
Высокоэффективная (ВЭЖХ)	Адсорбционный Распределительный	Жидкостные хроматографы (ВЭЖХ)	Разделение и определение органических и неорганических веществ
Эксклюзивная	Различие молекулярных масс	Колонки и жидкостные хроматографы	Разделение макромолекул
Тонкослойная	Распределительный	Пластины со слоем сорбента	Разделение органических и неорганических веществ
Бумажная	То же	Бумага хроматографическая	То же

Четкой границы между этими методами нет, так как механизм разделения может быть смешанным.

Высокоэффективная жидкостная хроматография основана на применении нагнетательных насосов и чувствительных детекторов. Быстрый массоперенос анализируемых веществ при высокой эффективности их разделения позволяет использовать ВЭЖХ для определения молекул, ионов, макромолекул различных веществ.

## 32.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Несмотря на большие достоинства методов ГЖХ, они неприменимы для разделения и определения веществ с высокой молярной массой (больше 300), нелетучих, термически нестойких, ионогенных соединений. Эти недостатки отсутствуют в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии — ВЭЖХ.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (или жидкостная хроматография высокого давления) основана на тех же принципах, что и газожидкостная, только вместо газа-носителя в качестве подвижной фазы применяется поток жидкости, не смешивающейся с жидкой неподвижной фазой хроматографической колонки. Таким образом, в ВЭЖХ обе контактирующие фазы (неподвижная и подвижная) жидкости. Разделение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между фазами.

Температура хроматографической колонки может быть комнатной, что позволяет хроматографировать белки, аминокислоты и другие термически нестойкие соединения, молярная масса разделяемых веществ может достигать 2000. Жидкостной хроматограф (ЖХ) более сложный прибор по сравнению с газовым.

Система подачи элюента включает дополнительные узлы:

- система дегазации;
- устройство для создания градиента, обеспечивающего отбор элюентов из 2—3 емкостей в смеситель, затем в колонку;



- насосы;
- измерители давления.

Насосы должны обеспечить постоянную скорость потока от 0,1 до 10 мл/мин при давлении до 400 атм.

На рис. 32.1 показана принципиальная блок-схема жидкостного хроматографа.

Резервуар 1 для растворителя из нержавеющей стали или другого материала может иметь в аналитическом варианте объем около 1 л. Насос 2 служит для подачи жидкой фазы из резервуара 1 под повышенным давлением. Он обеспечивает подачу жидкости со скоростью до 10 мл/мин при высоком давлении (100—500 атм) на входе в колонку. Между насосом и колонкой устанавливается фильтр с диаметром пор около 10 мкм.

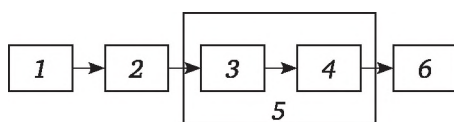
В микроколоночных жидкостных хроматографах применяют насос низкого давления (10—20 атм).

Для ввода анализируемой пробы служит устройство 3. При давлении жидкости, превышающем 120 атм, ввод пробы шприцем затруднителен, поэтому используют специальные многоходовые краны. Объем вводимой пробы может составлять 0,05—50 мкг.

Аналитическую хроматографическую колонку 4 обычно делают из нержавеющей стали или стекла (толстостенного), длиной ~10—25 см (может быть и больше), с внутренним диаметром 3—8 мм. Предпочтительны прямые колонки.

В микроколоночных жидкостных хроматографах применяют колонки меньшей длины с внутренним диаметром 1—2 мм и даже меньше.

Устройство для ввода пробы и хроматографическая колонка находятся в воздушном или водяном термостате 5, который поддерживает заданную температуру с точностью  $\pm 0,1$  °C.



**Рис. 32.1. Принципиальная блок-схема жидкостного хроматографа:**

- 1 — резервуар с растворителем; 2 — насос высокого давления для подачи жидкости; 3 — устройство для ввода пробы; 4 — хроматографическая колонка; 5 — термостат; 6 — система детектора, усилителя, регистратора

Рабочая температура термостатирования лежит между температурами замерзания и кипения жидкой подвижной фазы, чаще всего в диапазоне от 20 до 50 °C.

Система 6 включает детектор специального типа. Наиболее широко используются спектрофотометрические (с постоянной или переменной длиной волны), рефрактометрические, адсорбционно-термоме-

трические, флуориметрические детекторы. По механизму действия детекторы бывают двух типов. Детекторы первого типа реагируют на изменение свойств растворителя (например, показателя преломления). Детекторы второго типа реагируют на свойства определяемого вещества, например спектрофотометрические детекторы, обладающие высокой чувствительностью и селективностью.

**Дифференциальный рефрактометр** определяет общий показатель преломления системы проба — элюент (чувствительность  $\sim 10^{-6}$  г).

**Флуоресцентный детектор (УФ)** позволяет определять до  $10^{-9}$  г.

**Спектрофотометрические детекторы** регистрируют изменение светопоглощения во времени при определенной длине волны.

Сигнал от детектора преобразуется, усиливается и регистрируется самописцем на бумаге в виде хроматограммы, аналогичной хроматограмме в ГЖХ.

Хроматографические колонки заполняют частицами твердого носителя с размером зерен 5—10 мкм. Твердый носитель готовят из поверхностно-пористых материалов. Такими свойствами обладают: силикагель с гидроксильной поверхностью или с привитыми на поверхности различными функциональными группами; алюмогель; пористые стекла; полимерные сорбенты. Заполнение колонок проводится под высоким давлением, поэтому упаковка частиц внутри колонки получается плотной, что способствует высокоэффективному разделению компонентов смеси.

Жидкая неподвижная фаза, наносимая на поверхность частиц твердого носителя, составляет 0,75—1,5 % от массы твердого носителя.

Обычно для разделения полярных веществ используют полярные неподвижные фазы и относительно малополярные подвижные фазы. Неполярные вещества разделяют на неполярных неподвижных фазах с применением полярных подвижных фаз.

В качестве жидких неподвижных фаз используют различные вещества. Например, для разделения фенолов, пероксидов, ароматических аминов, спиртов, а также углеводов, алкалоидов, стероидов применяют  $\beta$ -,  $\beta'$ -оксипропионитрил.

Неподвижная фаза — *триэтиленгликоль* селективен по отношению к разделению спиртов, пероксидов, соединений с ОН-группами.

Для разделения сульфамидных производных, замещенных аминов используют *цианоэтилсиликон*.

Жидкие неподвижные фазы (НФ) частично, хотя и незначительно, растворяются в подвижной фазе (ПФ) и уносятся с ней. При повышенных скоростях движения подвижной фазы механический унос жидкой неподвижной фазы может стать заметным. Поэтому применяют ПФ, химически связанные с поверхностью частиц твердого носителя, например твердые носители с химически связанными кремнийорганическими полимерами.

В зависимости от полярности фаз в методе ВЭЖХ различают *нормально-фазовый* и *обращенно-фазовый* варианты. В первом случае

полярность неподвижной фазы больше полярности подвижной фазы, во втором — наоборот.

В обращенно-фазовом варианте применяют твердый носитель из силикагеля с привитыми гидрофобными группами. В этих случаях в качестве ПФ используют смесь воды с низкомолекулярными спиртами или с ацетонитрилом.

ВЭЖХ очень широко применяется для идентификации, разделения и определения самых различных веществ: оптически активных соединений, белков, нуклеиновых и аминокислот, полисахаридов, красителей, взрывчатых веществ, биологических сред, лекарственных препаратов и т. д.

### 32.3. Ионообменная хроматография (ИОХ)

Основателем ионообменной хроматографии считается У. Самуэльсон, который, начиная с 1939 г., опубликовал серию работ по разделению катионов, анионов методами ионообменной хроматографии. Термодинамическая теория метода развита Б. П. Никольским. Г. Штаудингер показал возможность сополимеризации стирола и дивинилбензола, что открыло пути получения ионообменников на основе полимерных цепей, сшитых поперечными связями, с введением в них ионогенных групп. Ионообменную хроматографию особенно широко применяют для разделения многокомпонентных смесей электролитов, концентрирования микроколичеств различных ионов.

Ионный обмен — гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор *обратно* и *стехиометрически* обмениваются одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами.

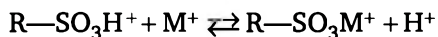
В качестве сорбентов используют *иониты*, обычно представляющие собой нерастворимые в воде твердые фазы. Иониты состоят из матрицы, в которой распределены ионогенные группы, включающие фиксированные, прочно связанные в матрице, ионы, и менее прочно связанные противоионы (т. е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и к переходу в раствор. Эти противоионы могут обмениваться с одноименно заряженными ионами раствора.

Иониты, обменивающиеся катионами с раствором, называются *катионитами* (*катионообменниками*), а иониты, обменивающиеся анионами, — *анионитами* (*анионообменниками*).

Известны также *амфотерные* иониты (*амфолиты*), способные обмениваться с анализируемым раствором как катионами, так и анионами.

Разделение ионов осуществляется за счет различной способности их к ионному обмену с ионитом.

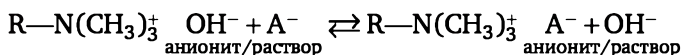
**Катионный обмен** можно схематически представить в следующем виде:



где R — матрица катионита;  $SO_3H^+$  — ионогенная группа;  $M^+$  — катион анализируемого раствора.

В рассматриваемом случае катионит в H-форме (водородной) состоит из матрицы R (основы органического полимера — полимерной смолы) и ионогенной группы  $-SO_3H^+$ . Отрицательно заряженные группы  $-SO_3^-$  прочно связаны ковалентной связью с матрицей и в условиях ионного обмена отщепляться не могут. Напротив, противоионы — положительно заряженные катионы водорода  $H^+$  — могут отщепляться от исходной ионогенной группы. Их замещают катионы металла  $M^+$ , которые переходят из раствора в фазу сорбента и удерживаются в ионогенной группе  $-SO_3M^+$ . В целом осуществляется катионный обмен, при котором катионы металла  $M^+$ , ранее входящие в состав подвижной фазы (раствора), остаются на катионите, а катионы водорода  $H^+$  переходят в раствор и уносятся подвижной фазой в элюат.

**Схема анионного обмена:**



В рассматриваемом случае анионит в основной форме, т. е. содержащий гидроксильные группы  $-OH^-$ , состоит также из матрицы R и ионогенной группы  $-N(CH_3)_3 OH^-$ . Отрицательно заряженный анион  $OH^-$  обменивается на анионы  $A^-$  из подвижной фазы.

**Общая характеристика ионитов.** Иониты, применяемые в ионообменной хроматографии, могут быть неорганическими или органическими, природными или синтетическими. Наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы.

Синтетические ионообменные смолы получают поликонденсацией и полимеризацией мономеров стирола, паразамещенных фенолов и других соединений. Для сшивки полимерных цепей при проведении полимеризации прибавляют дивинилбензол. В результате получают полимерные матрицы, в которых полимерные цепи связаны поперечными связями. Такие полимерные матрицы способны к набуханию в водной фазе. В полученные полимерные матрицы сульфированием и другими реакциями вводят различные ионогенные группы.

Некоторые неорганические сорбенты получают, прививая к матрице, например, из силикагеля, различные ионогенные или комплексобразующие группы. Так, для получения сорбентов, способных удерживать платиновые металлы в виде их комплексных соединений, к матрице из силикагеля прививают серо-, фосфор- и азотсодержащие комплексобразующие группы, играющие роль лигандов, способных образовывать комплексы с соединениями платиновых металлов, находящимися в растворе, и тем самым удерживать их в фазе сорбента.

В хроматографии используются различные ионообменные смолы в качестве ионообменников (табл. 32.2).

Некоторые типы ионообменных смол

Тип сорбента	Ионогенная группа	Подвижные ионы	Интервал pH обмена	Марка сорбента
Сильнокислотный катионит	$-\text{SO}_3\text{H}$	$\text{H}^+$	0—14	КУ-1, КУ-2, СДВ; Дауэкс-50
То же	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$\text{H}^+$	4—14	КФ
То же	$-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$	$\text{H}^+$	7—14	КБ-2, КБ-4
Сильноосновной анионит	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	0—14	АВ-17, АВ-18
Слабоосновной анионит	$-\text{NH}_3^+\text{OH}$	$\text{OH}^-$	0—7	АН-23, АН-2Ф

*Примечание.* КУ — катионит универсальный, СДВ — стиролдивинилбензол, КФ — катионит фосфорнокислый, КБ — катионит буферный, АВ — анионит высокоосновной, АН — анионит низкоосновной.

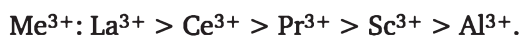
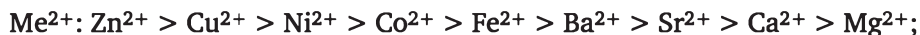
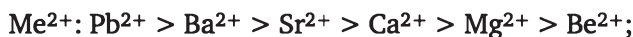
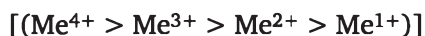
Сорбенты на основе ионообменных смол обладают высокой способностью к ионному обмену, химической стойкостью, большой механической прочностью.

*Обменная емкость ионитов (удельная емкость)* — характеризует способность ионитов к ионному обмену. Она определяется числом миллимоль обмениваемых ионов, приходящихся на 1 г сухого ионита или на 1 мл ( $1 \text{ см}^3$ ) набухшего ионита. Обменная емкость зависит от природы и числа ионогенных групп в ионите, их способности к ионизации, температуры и некоторых других факторов. Для наиболее распространенных ионитов обменная емкость равна 2—10 ммоль/г.

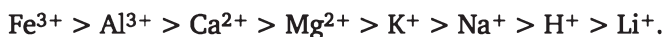
Разделение ионов на ионитах зависит от величины заряда. Способность ионов к сорбции, как правило, возрастает с увеличением их заряда.

Катионы и анионы в разбавленных водных растворах при комнатной температуре можно расположить в следующие лиотропные ряды в порядке уменьшения их сродства к основным типам ионитов.

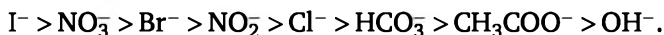
Катионы:



Смешанный ряд:

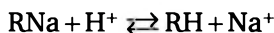


Анионы:

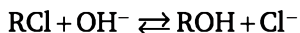


**Регенерация ионитов.** После завершения ионного обмена и разделения ионов иониты можно регенерировать — перевести в исходное состояние, в котором они находились до начала проведения ионного обмена. Регенерация ионитов основана на обратимости и стехиометричности ионного обмена.

Так, катионит, перешедший в процессе ионного обмена из Н-формы в Na-форму (солевую), можно снова превратить в исходную Н-форму путем промывания его раствором кислоты:



Регенерацию анионитов проводят раствором щелочи (2 М NaOH):



Регенерация позволяет многократно использовать ионообменники для проведения ионного обмена.

**Ионообменное равновесие.** Для описания ионообменного равновесия чаще всего используют коэффициент распределения  $D$ , который определяют в статических или динамических условиях.

При проведении процесса в статических условиях коэффициент распределения рассчитывают по уравнению:

$$D = \frac{c_s \cdot V}{(c_0 - c_s)m}, \quad (32.1)$$

где  $c_s$  — концентрация ионов в сорбенте, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $c_0$  — концентрация ионов в исходном растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — навеска ионита, г.

Разделение различных смесей неорганических ионов с помощью ИОХ давно уже стало традиционным методом в практической аналитической химии. Тем не менее подобные методики до последнего времени имели ограниченное применение. Это обусловлено невысокой скоростью элюирования (длительный анализ) и значительным размыванием хроматографических зон (широкие пики на хроматограммах) на ионообменных сорбентах. Трудности были связаны и с детектированием ряда ионов. Все это не позволяло быстро и эффективно проводить анализ.

Положение резко изменилось с разработкой и развитием метода ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография). Используя для ИОХ аппаратуру ВЭЖХ, Х. Смолл, Т. Стивенс и В. Боуман в 1975 г. разработали новый аналитический метод — ионную хроматографию (ИХ), представляющую собой высокоэффективную ИОХ с кондуктометрическим детектированием.

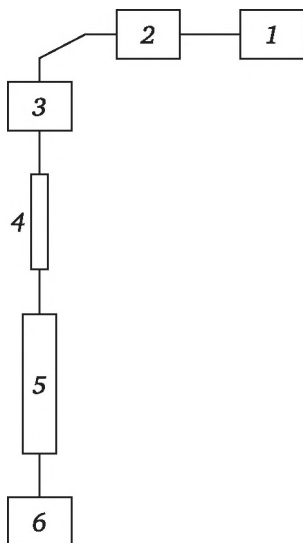
Поскольку в ИОХ в качестве элюентов используют растворы сильных электролитов (кислоты, щелочи и др.), для снижения их фоно-



вой электропроводности было предложено после разделительной колонки устанавливать вторую колонку, названную подавляющей. Еще одной особенностью ионной хроматографии является использование в разделительной колонке мелкозернистого ионита (диаметр зерен менее 40 мкм). Специфическое строение ионита и высокое (до 10 МПа) давление в системе обеспечивают более высокую эффективность разделения ионов, чем в ВЭЖХ или газовой хроматографии.

Таким образом, в ИХ происходит ионообменное разделение на первой (разделительной) колонке с последующим подавлением фонового сигнала на второй (подавляющей) колонке. Первыми ионными хроматографами в России были Цвет-3006 и ХПИ-1 (переносной хроматограф для работы в поле). Ионный хроматограф состоит из резервуара с элюентом, насоса высокого давления, разделяющей и подавляющей колонок, детектора (чаще всего кондуктометрического) и регистрирующего устройства (рис. 32.2).

Двухколоночная ионохроматографическая система является классическим вариантом этого метода. Этот способ детектирования ионов в принципе обеспечивает наибольшую чувствительность. Практическое достижение высокой чувствительности затруднено высокой электропроводностью типичных подвижных фаз (элюентов), используемых в ИОХ. Для снижения электропроводности между разделительной колонкой и кондуктометрическим детектором (КД) устанавливают вспомогательную (подавляющую) ионообменную колонку, нейтрализующую элюат и снимающую (вычитаящую) его электропроводность.



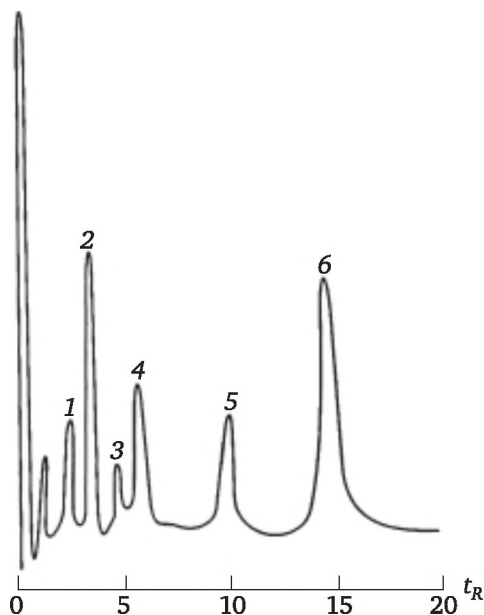
**Рис. 32.2. Схема двухколоночной ионохроматографической системы:**  
1 — элюент; 2 — насос; 3 — ввод образца;  
4 — разделяющая колонка;  
5 — подавляющая система; 6 — детектор

На фоне обработанной таким образом подвижной фазы достигается высокая чувствительность анализа. Переключение потоков, необходимое для периодической регенерации подавляющей колонки, осуществляется с помощью автоматизированных устройств, входящих в состав серийных ионных хроматографов.

В ионной хроматографии чаще всего используют детекторы по электропроводности (кондуктометры), по электродному потенциалу (потенциометрические детекторы).

Одноколоночная схема уступает по чувствительности рассмотренной выше. Ее преимуществом является возможность работы на обычном оборудовании для ВЭЖХ. Помимо простоты аппаратуры (не нужна подавляющая колонка при использовании элюентов малой проводимости) для одноколоночной схемы характерны более высокая эффективность разделения, более широкий выбор сорбентов (например, на основе силикагеля) и элюентов, а также возможность использования различных детекторов, которые применяются в ВЭЖХ. Например, разделение галоген-, нитрат-, нитрит-, фосфат- и сульфат-ионов осуществляли на полимерном макропористом геле (рис. 32.3). Это позволило достичь высокой эффективности разделения и в течение 7 мин разделить шесть неорганических анионов.

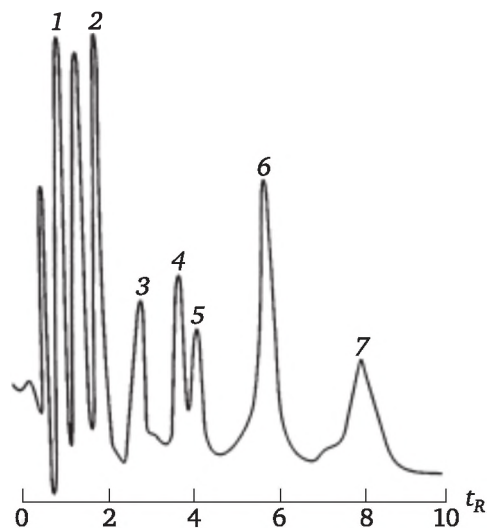
Для разделения катионов используют поверхностно-сульфированные катионообменники на основе сополимера стирол-дивинилбензола (рис. 32.4).



**Рис. 32.3. Разделение неорганических анионов на ионообменном сорбенте TSK GEL:**

1 —  $\text{Cl}^-$ ; 2 —  $\text{NO}_2^-$ ; 3 —  $\text{Br}^-$ ; 4 —  $\text{NO}_3^-$ ; 5 —  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 6 —  $\text{SO}_4^{2-}$

Элюент: 1,3 мМ  $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7$ /5,8 мМ  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /1,4 мМ глюконат калия (рН = 8,5)  
в  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CH}_3\text{CN}$  (88 : 12); скорость потока 1,2 мл/мин; детектирование кондуктометрическое



**Рис. 32.4. Хроматограмма разделения двухзарядных катионов:**

1 — Ni; 2 — Zn; 3 — Pb; 4 — Mg; 5 — Mn; 6 — Ca; 7 — Sr

Колонка Dionex CS2 4\*250 мм; элюент 2 мМ лимонная кислота / 2мМ этилендиамин (pH = 4,0); скорость потока 1,5 мл/мин; концентрация катионов 5—20 мкг/см<sup>3</sup>; детектирование кондуктометрическое

Всего 10 мин требуется для разделения семи катионов, а общее число катионов и анионов органической и неорганической природы, которые можно определять методом ИХ, составляет несколько десятков. По этой причине метод ИХ является альтернативным для газовой хроматографии, в которой для определения анионов их предварительно переводят в летучие органические производные.

Пока одноколонный вариант ИХ используют реже двухколонного. Тем не менее одноколонное определение неорганических ионов в природных и промышленных объектах (вода, почва, донные отложения и др.) характеризуется высокой селективностью, экспрессностью и воспроизводимостью. Пробоподготовка в большинстве случаев заключается лишь в фильтровании образца воды через пористый фильтр.

Интересным примером использования ионной хроматографии является определение компонентов сложной смеси неорганических ионов в городской почве, которая постоянно подвергается сильному загрязнению антропогенного происхождения за счет выбросов промышленных предприятий, ТЭЦ, мусоросжигательных заводов и др. (тяжелые металлы, летучие органические соединения, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), диоксины и т. п.).

## **32.4. Плоскостная хроматография (бумажная и тонкослойная)**

**Плоскостная хроматография** — вид хроматографии, в которой сорбент находится на бумаге (бумажная) или на пластинке (тонкослойная). Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

Тонкослойная хроматография (ТСХ), разработанная советскими учеными Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер в 1938 г., стала одним из популярных методов разделения веществ и широко применяется в науке, для контроля промышленных технологий и в экологическом анализе.

Тонкослойная хроматография — один из видов жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза (элюент) движется в пористой среде плоского слоя адсорбента. Роль «хроматографической колонки» в ТСХ играет пластина размером примерно  $9 \times 14$  см, на которую нанесен тонкий слой адсорбента.

Популярность ТСХ объясняется рядом положительных особенностей этого метода: простотой оборудования, высокой селективностью разделения и низким пределом определения химических соединений. Однако, классической форме ТСХ присущи и определенные ограничения, главные из которых трудоемкость, длительность анализа и невысокая точность при количественных определениях. Тем не менее, в последние годы наметились новые тенденции в развитии ТСХ, связанные с совершенствованием техники разделения и разработкой инструментальных методов детектирования.

Пластина для ТСХ состоит из трех элементов: подложка, слой адсорбента и связующее вещество. В качестве подложки используют стеклянные пластинки, алюминиевую фольгу или полимерные пленки (например, на основе полиэтилентерефталата). Наиболее распространенными связующими являются гипс, крахмал, силикаты щелочных металлов и некоторые органические жидкости.

Связующие вещества удерживают на пластинках слой адсорбента, в котором и происходит хроматографическое разделение. В качестве адсорбентов в ТСХ чаще всего применяют силикагель и оксид алюминия. Иногда к адсорбенту добавляют люминесцентный индикатор для детектирования веществ, поглощаемых в УФ-области спектра.

Адсорбент в виде очень мелких частиц (10—15 мкм) наносят на пластинку слоем толщиной 100—300 мкм. Для приготовления пластинок, применяемых в варианте высокоэффективной ТСХ, разработаны специальные технологии, например технология Института высокомолекулярных соединений РАН (С.-Петербург). После нанесения адсорбента пластины активируют, нагревая их до 90—110 °С в вентилируемом сушильном шкафу, и после этого хранят в эксикаторе.

Большинство экспериментов в ТСХ проводится на готовых пластинках, выпускаемых различными фирмами. Наиболее распространены пластинки фирм «МЕРК» (ФРГ), «ВАТМАН» (США), «ЛЕНХРОМ» или «ЭЛСИКО» (Россия).

Подвижные фазы в ТСХ применяют двух видов: *водно-органические и мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ*.

Подвижная фаза должна отвечать ряду требований: растворять анализируемые образцы; обладать определенной элюирующей силой; переносить пробу в область с заданной величиной коэффициента движения  $R_f$ ; по возможности быть нетоксичной, легко утилизируемой,

достаточно дешевой и легко испаряться после завершения процесса хроматографирования.

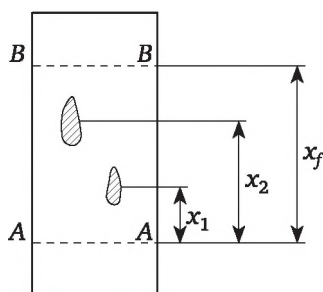
Полярность компонентов подвижной фазы не должна сильно различаться, чтобы не произошло ее расслоение и образование нежелательного фронта на сорбенте.

Количественно разделение компонентов в бумажной и тонкослойной хроматографии характеризуется коэффициентом движения  $R_f$ :

$$R_f = x_i / x_f, \quad (32.2)$$

где  $x_i$  — путь движения определяемых компонентов;  $x_f$  — путь движения подвижной фазы (растворителя).

Пути движения компонентов и подвижной фазы определяют на хроматограмме (рис. 32.5).



**Рис. 32.5. Хроматограмма в плоскостной хроматографии:**

$A$ — $A$  — стартовая линия;  $B$ — $B$  — граница фронта растворителя в конце опыта;  $x_1$ ,  $x_2$  — пути движения 1-го и 2-го компонентов;  $x_f$  — путь движения растворителя

**Ввод пробы в хроматографическую систему.** Анализируемую пробу в виде раствора наносят на пластинку для ТСХ с помощью платино-иридиевых капилляров, микропипеток или микрошприцев. Проба (2— 10 мкл раствора в летучем растворителе) наносится в виде пятна или полосы на расстоянии около 1,5 см от края пластинки. Растворитель должен быть неполярным, чтобы уменьшить размывание пятна на точке старта. Он также должен быть низкокипящим, так как до начала проявления пластинку должен испариться с нее. Пластинку с нанесенными пробами помещают в камеру, дно которой покрыто растворителем: под действием капиллярных сил пары растворителя перемещаются по слою адсорбента (рис. 32.6).

При этом компоненты исследуемой смеси продвигаются через слой с различными скоростями. После того, как растворитель поднимется на 10—15 см, извлекают пластинку из камеры и испаряют подвижную фазу (подсушивают) при наблюдении в УФ-свете или после опрыскивания пластинки подходящими реагентами. Положение анализируемых веществ на хроматограмме характеризуется величиной  $R_f$  (коэффициента движения).

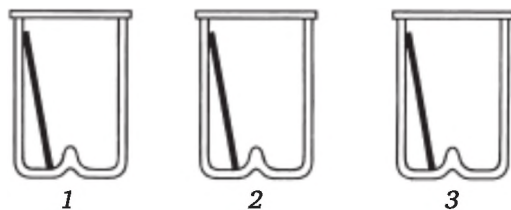


Рис. 32.6. Камеры для выполнения анализа в ТСХ:

1 — обычная; 2 — с предварительным насыщением слоя парами элюента; 3 — с насыщением слоя парами элюента одновременно с хроматографированием

При  $R_f = 0$  вещество не движется и остается в точке нанесения (на старте), при  $R_f = 1$  вещество не задерживается неподвижной фазой (сорбентом) и движется с фронтом растворителя.

На воспроизводимость значений  $R_f$  влияют качество и активность адсорбента, чистота растворителя и насыщение его паров в камере, температура окружающего воздуха, глубина слоя подвижной фазы и ее скорость, размер пробы, а также точность измерения центра пятна.

Другой важной величиной, характеризующей механизм разделения в ТСХ, является разрешение  $R_s$  двух хроматографических зон (пятен). Разрешение  $R_s$  определяется расстоянием между центрами пятен на хроматограмме ( $\Delta x$ ), поделенным на среднеарифметическое значение величин их ширины ( $\omega_1$  и  $\omega_2$  соответственно):

$$R_s = \frac{\Delta x}{0,5(\omega_1 + \omega_2)}. \quad (32.3)$$

Разрешение в ТСХ зависит от коэффициента движения  $R_f$  селективности и эффективности хроматографической системы (аналогично факторам в газовой хроматографии). Для максимального разрешения оптимальным считается значение  $R_f = 0,3 \div 0,5$ . При этом разрешение двух зон считается полным при  $R_s \geq 1,5$ .

Растворители для ТСХ должны обеспечивать низкие значения  $R_f$  полностью растворять все компоненты пробы, быть относительно летучими и хорошо смачивать слой адсорбента на пластинке. В качестве растворителей чаще всего применяют петролейный эфир, этанол, метанол, ацетон, ацетонитрил или их смеси с водой. После проявления хроматограмм в закрытой камере разделенные вещества находятся на пластинке в виде пятен, которые анализируют другими методами (химические реакции на функциональные группы, газовая хроматография, ИК- или УФ-спектроскопия и др.) для идентификации целевых компонентов.

Разделенные на хроматографической пластинке вещества (в виде пятен) можно детектировать при рассмотрении пластинки в УФ-свете с помощью лампы с эмиссионным максимумом при 365 и 254 нм или идентифицировать соответствующие пятнам химические соединения после опрыскивания пластинок химическими реагентами (число которых в настоящее время превосходит 300).

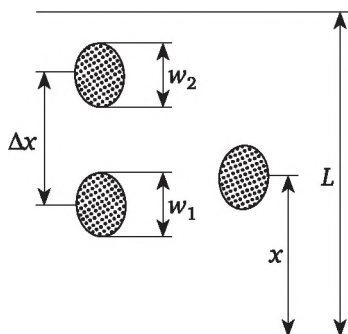


*Химические реагенты (проявители)* — вещества, образующие окрашенные соединения с анализируемыми компонентами. Например:

Разделяемые компоненты	Реагент (проявитель)	Окраска пятен
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$	Черная
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$	Желтая
Фенолы	$\text{FeCl}_3$	Красно-фиолетовая

Раствор ализарина в спирте используют для обнаружения неорганических катионов (Ba, Ca, Mg, Al, Ti, Fe, Zn, Li, Se, Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, Cr, Mn, Co, Ni, Be, U).

Для определения тяжелых металлов в сбросах и сточных водах пробу воды обрабатывают минеральными кислотами ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ). Полученные соли разделяют на ТСХ-пластинке с целлюлозой в качестве адсорбционного слоя и смесью ацетона и соляной кислоты в качестве элюента. Хроматограмму, полученную на пластинке, проявляют с помощью специфических реагентов. Органические вещества не мешают идентификации и определению металлов.



**Рис. 32.7. Определение разрешения в ТСХ:**

$\Delta x$  — расстояние между центрами пятен;  $w_1, w_2$  — диаметры пятен;  $x$  — путь движения компонента;  $L$  — путь движения растворителя

**Метод сравнения** основан на измерении коэффициентов движения  $R_f$  стандартного вещества и обнаруживаемого в определенном растворителе.

**Спектральный анализ** для идентификации основан на регистрации светопоглощения веществами в УФ-области или в области их собственной флуоресценции при введении в слой сорбента люминофоров (флуоресцентных индикаторов). Этот метод по надежности результатов не уступает атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), и его можно применять даже при анализе сильно загрязненных стоков.

Однако методы бумажной и тонкослойной хроматографии имеют ограничения. Их используют в основном для разделения не слишком сложных смесей, для проведения качественного и полуколичественного анализа.

## 32.5. Лабораторные работы

### Работа 32.5.1. Ионообменный метод определения нитратов в азотных удобрениях

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности процессов, обуславливающих разделение ионов методом ионной хроматографии. Освоить методику подготовки ионитов к работе. Освоить методику ионообменного метода определения нитратов в азотных удобрениях. Найти содержание нитратов в аммиачной селитре (или калийной, натриевой).

1.2. *Сущность метода.* Ионообменный метод определения нитратов основан на пропускании анализируемого раствора через колонку катионита в водородной форме с последующим титрованием кислого фильтрата раствором щелочи. Количество азотной кислоты в фильтрате после катионирования строго эквивалентно содержанию нитрата в анализируемом растворе.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* весы торсионные, 1000 мг; катионит (КУ-2, КУ-1 или др.) в водородной форме; тиоцианат аммония, 0,5 М раствор; раствор хлороводородной кислоты, 2 М; растворы гидроксида натрия: 1; 0,1 М; раствор нитрата серебра, 0,05 М; фенолфталеин, раствор; аммиачная селитра, «х. ч.»; делительная воронка вместимостью 500 см<sup>3</sup>; колонка для катионита; мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>; напорная склянка вместимостью 500 см<sup>3</sup>; мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 2 шт.; пипетки мерные вместимостью 50, 10 см<sup>3</sup>; колба коническая вместимостью 200 см<sup>3</sup>; бюретка для титрования.

**2. Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Подготовка катионита.* В делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> переносят 50 г катионита (фракция 0,5—1 мм). Заливают ионит дистиллированной водой (0,5 л) и оставляют на сутки для набухания. Если вода побурела, то следует сменить ее, залив новой порцией. Эту операцию продолжают до тех пор, пока вода не останется бесцветной. После этого воду сливают и заливают смолу 1 М раствором гидроксида натрия (250 см<sup>3</sup>) на 2—3 ч. В случае окрашивания раствора его сменяют аналогично операции с водой. Сливают раствор щелочи, катионит промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции с фенолфталеином.

2.2. *Перевод катионита в водородную форму.* Набухший и очищенный от загрязнений катионит обрабатывают 2 М раствором хлороводородной кислоты, залив его на 2 ч 250 см<sup>3</sup> кислоты. Затем кислоту сливают со скоростью 5—8 мл/мин, проверяя последние порции на присутствие ионов железа(III) с тиоцианатом аммония. В случае присутствия ионов железа через катионит пропускают дополнительные порции кислоты до отрицательной реакции на ионы железа(III). После этого ионит промывают дистиллированной водой до отрицательной

реакции на хлорид-ион с нитратом серебра. Подготовленный катионит в водородной форме переносят в виде водной суспензии в склянку и используют для приготовления катионитовых колонок.

**2.3. Подготовка колонки с катионитом.** В качестве колонки для ионита можно использовать бюретку с краном, в нижнюю часть которой помещают небольшой тампон из ваты. В мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят подготовленный катионит в виде водной суспензии. Встряхнув суспензию, переносят ее в колонку, медленно выпуская воду таким образом, чтобы над уровнем катионита в колонке оставался слой воды ~8—10 см<sup>3</sup>, и дают отстояться (слой катионита должен быть в объеме 10 см<sup>3</sup>).

**2.4. Приготовление анализируемого раствора аммиачной селитры.** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят 750 мг аммиачной селитры, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, доводят до метки водой и перемешивают ( $V_a = 100$  см<sup>3</sup>).

**2.5. Составление таблицы для записи данных.**

Таблица 1

Результаты катионообменного определения нитрата аммония

Навеска удобрения	$V_k$	$V_z$	$V_t$	$V_{щ}$			$c_{щ}$ , моль/дм <sup>3</sup>
				1	2	ср.	
750 мг							0,1

$V_k$  — объем анализируемого раствора, взятый для катионирования, см<sup>3</sup>;  $V_z$  — объем элюата, полученный после катионирования, см<sup>3</sup>;  $V_t$  — объем элюата, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $V_{щ}$  — объем гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $c_{щ}$  — концентрация гидроксида натрия, моль/л.

**2.6. Подготовка бюретки с гидроксидом натрия.** Бюретку вместимостью 25 см<sup>3</sup> тщательно моют, промывают 0,1 М раствором гидроксида натрия, затем заполняют этим раствором бюретку до отметки «0».

**3. Выполнение анализа. 3.1. Катионирование анализируемого раствора.** 50 см<sup>3</sup> анализируемого раствора переносят в напорную склянку и пропускают через колонку катионита со скоростью ~2 см<sup>3</sup>/мин. Элюат, выходящий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. В момент, когда над уровнем ионита останется ~1 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, в напорную склянку вносят 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и пропускают ее через колонку с той же скоростью, собирая промывные воды в ту же колбу, что и элюат. Промывание заканчивают, оставив над уровнем смолы ~5 см<sup>3</sup> воды. Элюат анализируемого раствора доводят дистиллированной водой до метки 100 см<sup>3</sup>.

**3.2. Анализ элюата.** В коническую колбу для титрования переносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> элюата, добавляют каплю фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски. Титрование повторяют 2—3 раза. Данные заносят в таблицу.

**4. Обработка результатов анализа. 4.1. Расчет концентрации нитрат-ионов в элюате  $c(\text{NO}_3^-)$ :**

$$c(\text{NO}_3^-) = \frac{c_{\text{шт}} \cdot V_{\text{шт}}}{V_{\text{T}}}$$

**4.2. Расчет массы аммиачной селитры в анализируемом растворе  $m_c$ :**

$$m_c = c(\text{NO}_3^-) \cdot M_c \cdot V_z \cdot 2,$$

где  $M_c$  — молярная масса аммиачной селитры, г/моль;  $V_z$  — объем элюата после катионирования, л; 2 — коэффициент пересчета на весь объем анализируемого раствора.

**4.3. Расчет массовой доли (%) соли в анализируемом образце:**

$$w_c = (m_c / n) \cdot 100,$$

где  $n$  — навеска удобрения, г (0,75).

**5. Выводы.** После обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач. Составляют схему ионообменного процесса определения нитратов. Указывают форму ионита после катионирования и условия перевода катионита в водородную форму.

#### **Работа 32.5.2. Определение подвижного цинка в почвах с применением анионитов**

**1. Задачи работы и средства ее выполнения. 1.1. Задачи работы.** Изучить возможности применения анионитов для разделения катионов. Освоить методику подготовки анионитов к работе. Определить содержание подвижного цинка в почве с применением анионитов для удаления мешающих ионов.

**1.2. Сущность метода.** Метод основан на отделении цинка от мешающих ионов на колонке анионита (ЭДЭ-10П или АВ-16, АВ-17): солянокислую вытяжку из пробы почвы пропускают через колонку анионита, на котором сорбируются только ионы цинка в виде хлоридных анионных комплексов. Сорбированный цинк вымывают 0,02 М раствором HCl и определяют в элюате методом комплексонометрического титрования.

**1.3. Оборудование, посуда и реагенты:** растворы HCl («х. ч.»): 2 М; 0,02 М; 1 М; 0,5 М; аммиачный буферный раствор; стандартный раствор комплексона III (трилон Б), 0,001 н.; индикатор — хромоген черный; ацетатно-аммонийный буфер (рН 4,8); анионит ЭДЭ-10П в Cl-форме; раствор гидроксида натрия, 1 М.

**2. Подготовка к выполнению анализа. 2.1. Аммиачный буферный раствор.** Смешивают 100 см<sup>3</sup> 20 %-ного раствора хлорида аммония «х. ч.» и 100 см<sup>3</sup> 20 %-ного раствора аммиака, доводят объем бидистиллированной водой до 1 л.

2.2. *Индикатор хромоген черный.* Один грамм хромогена черного смешивают со 100 г хлорида натрия («х. ч.»). Смесь тщательно растирают в ступке (желательно агатовой). Приготовленный индикатор устойчив во времени. Перед титрованием его вносят в исследуемый раствор на кончике шпателя (20—30 мг).

2.3. *Подготовка анионита ЭДЭ-10П.* В делительную воронку объемом 1 л помещают фракцию анионита 0,25—0,5 мм (~50 г). Анионит заливают пятикратным количеством бидистиллированной воды на сутки для набухания. Затем воду сливают, а анионит заливают 2 М раствором HCl на 2—3 ч. После этого, слив кислоту, смолу промывают бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывочного фильтрата (проверяют по метилоранжу). Затем обрабатывают смолу 1 М раствором гидроксида натрия, пропуская его со скоростью 3 см<sup>3</sup>/мин (~1 л). После обработки щелочью анионит промывают бидистиллированной водой до нейтральной реакции и пропускают 2 М раствор хлорида натрия (~1 л) со скоростью 2—3 см<sup>3</sup>/мин, для перевода анионита в Cl-форму. Затем анионит промывают бидистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора (по нитрату серебра).

2.4. *Подготовка колонки с ионитом.* Из делительной воронки суспензию анионита переносят в колонку на 25 см<sup>3</sup>, вставив предварительно пробку из кусочка ваты. Над ионитом в колонке должен быть слой воды около 5 см<sup>3</sup>.

2.5. *Приготовление стандартного раствора комплексона III.* Навеску комплексона III (0,1863 г) переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в бидистиллированной воде, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

2.6. *Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора.* В мерную колбу вместимостью 1 л приливают до половины объема бидистиллированную воду, затем 108 см<sup>3</sup> уксусной кислоты (ледяной), перемешивают и добавляют 75 см<sup>3</sup> 25 %-ного раствора аммиака. Раствор перемешивают и доводят бидистиллированной водой до метки.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Приготовление вытяжки из почвы.* 20 г воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> ацетатно-аммонийного буфера (pH 4,8). Встряхивают на ротаторе в течение 1 ч, фильтруют вытяжку через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Фильтрат вытяжки доводят до метки 200 см<sup>3</sup> 2 М раствором HCl.

3.2. *Анионирование вытяжки.* Колонку анионита промывают 1 М раствором HCl (20 см<sup>3</sup>), оставляя над смолой 2 см<sup>3</sup> кислоты. Затем пропускают через колонку анионита 100 см<sup>3</sup> приготовленной вытяжки со скоростью 8—10 см<sup>3</sup>/мин из напорной склянки. После пропускания вытяжки ионит промывают 0,5 М раствором HCl (~40 см<sup>3</sup>) для полного вымывания железа, меди и других катионов, мешающих определению цинка. Фильтрат удаляют, проверив предварительно полноту удаления катионов Fe<sup>3+</sup> реакцией с тиюцианатом аммония.

3.3. *Элюирование цинка из анионита.* Для элюирования цинка в напорную склянку наливают 150 см<sup>3</sup> 0,02 М раствора HCl и пропускают через анионит со скоростью 3—5 см<sup>3</sup>/мин. Полученный элюат собирают в колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки бидистиллированной водой, перемешивают и определяют в нем содержание цинка.

3.4. *Определение цинка в элюате.* Отбирают пипеткой 100 см<sup>3</sup> элюата (см. п. 3.3), переносят в коническую колбу, приливают 20 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора. Проверяют реакцию среды: если pH < 9, то добавляют еще аммиачный буфер до pH 9. Добившись необходимого значения pH, вводят индикатор хромоген черный и титруют 0,001 н. раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет содержания цинка в элюате.* Рассчитывают концентрацию ионов цинка в элюате:

$$c_3(\text{Zn}^{2+}) = (V_k \cdot c_k) / V_\phi,$$

где  $V_k$  — объем комплексона III, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_\phi$  — объем элюата, взятого для титрования, см<sup>3</sup>;  $c_k$  — молярная концентрация эквивалентов комплексона III, моль/дм<sup>3</sup>.

4.2. *Расчет массы цинка в почвенной вытяжке:*

$$m(\text{Zn}) = c_3(\text{Zn}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Zn}) \cdot V_v,$$

где  $m(\text{Zn})$  — масса ионов цинка в вытяжке, г;  $c_3(\text{Zn}^{2+})$  — концентрация ионов цинка в элюате, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_v$  — общий объем вытяжки, дм<sup>3</sup> (0,2);  $M_{\text{эк}}(\text{Zn})$  — молярная масса эквивалентов цинка, г/моль.

4.3. *Расчет содержания подвижного цинка в почве, %:*

$$w(\text{Zn}) = (m(\text{Zn}) / n) \cdot 100,$$

где  $n$  — навеска почвы, г.

5. **Выводы.** После обработки результатов анализа делают вывод о выполнении поставленных задач.

Сравнивают полученные данные по содержанию цинка в почве с известными значениями ПДК для подвижных форм цинка в поверхностном слое почвы и делают вывод о степени загрязнения почвы цинком.

Составляют схемы ионообменных процессов сорбции и элюирования ионов цинка на анионите.

Описывают процесс регенерации анионита и проводят регенерацию.

### **Работа 32.5.3. Разделение катионов меди и кадмия методом тонкослойной хроматографии**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности физико-химических процессов тонкослойной хроматографии. Освоить методику выполнения анализа ТСХ



и приобрести навыки хроматографирования, обработки результатов анализа.

1.2. *Сущность метода.* Разделение ионов меди и кадмия основано на различии их коэффициентов движения  $R_f$  при использовании в качестве растворителя бутанола-ацетоновой смеси. Для проявления хроматограммы используют сульфид натрия.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* хроматографическая пластинка (15—20 см); бутанол; ацетон; азотная кислота ( $\rho = 1,36$  г/см<sup>3</sup>); раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5 н.; раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5 н.; раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ , 1 н.; хроматографическая камера; капиллярная пипетка; пульверизатор.

2.1. *Приготовление растворов «свидетелей».* В качестве «свидетелей» готовят по 100 см<sup>3</sup> 0,5 н. растворов нитратов меди и кадмия.

На аналитических весах взвешивают навески каждой из солей, переносят их в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, доводят затем до метки и перемешивают.

2.2. *Приготовление раствора проявителя.* Взвешивают 3,9 г сульфида натрия (или 3,4 г сульфида аммония), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, доводят водой до метки и перемешивают раствор.

2.3. *Приготовление подвижного растворителя.* В качестве подвижного растворителя применяют смесь, состоящую из 18 см<sup>3</sup> бутанола, 12 см<sup>3</sup> ацетона и 0,6 см<sup>3</sup> азотной кислоты ( $\rho = 1,36$  г/см<sup>3</sup>).

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Нанесение пробы исследуемого раствора на хроматографическую пластинку.* На хроматографической пластинке на расстоянии 2 см от края наносится стартовая линия простым карандашом. В правом углу стартовой линии на расстоянии 2 см от края наносят 1 каплю исследуемого раствора капилляром, при этом необходимо следить за тем, чтобы диаметр пятна был не более 2 мм. Через 1,5 см от первого пятна по ширине пластинки на стартовой линии наносят еще одну каплю исследуемого раствора для параллельного опыта.

3.2. *Нанесение проб «свидетеля».* На хроматографической пластинке в левом углу стартовой линии наносят каплю «свидетеля»  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , затем через 1,5 см по стартовой линии наносят каплю другого «свидетеля»  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , следя за тем, чтобы диаметр пятна был не более 2 мм.

3.3. *Хроматографическое разделение ионов.* На дно хроматографической камеры наливают растворитель (см. п. 2.1), устанавливают наклонно хроматографическую пластинку таким образом, чтобы нижний край пластинки был погружен в растворитель не выше 1 см. Пятна с исследуемым раствором и «свидетелями» должны находиться выше уровня растворителя. Камеру закрывают и оставляют на 50 мин для развития хроматограммы.

3.4. *Проявление хроматограммы.* После того как подвижный растворитель поднимется на высоту 15 см (и выше), пластинку вынимают, подсу-

шивают на воздухе 5 мин и опрыскивают 1 н. раствором сульфида натрия. На хроматограмме появляются пятна: черное — CuS, желтое — CdS.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет коэффициентов движения  $R_f$  для ионов меди и кадмия по «свидетелям».* Измеряют расстояния, пройденные подвижным растворителем ( $x_f$ ), ионом меди ( $x_{Cu}$ ) и ионом кадмия ( $x_{Cd}$ ) от пятен «свидетелей» на стартовой линии до проявленных на хроматограмме. Эти значения наносят на рисунок хроматограммы в лабораторном журнале. Рассчитывают коэффициент движения  $R_f$  по уравнению (32.2).

4.2. *Расчет коэффициентов движения ионов исследуемого раствора.* Расчет коэффициентов движения  $R_f$  ионов смеси проводят аналогично п. 4.1. Из двух повторностей берут среднее значение, сравнивают их с коэффициентами движений «свидетелей». Данные заносят в таблицу.

**Данные хроматографического разделения ионов меди и кадмия**

№ п/п	Раствор	$x_i$ , мм	$x_f$ , мм	$R_f$	Примерная количественная оценка
1	Нитрат меди				
2	Нитрат кадмия				
3	Исследуемый раствор				

4.3. *Примерная количественная оценка содержания ионов в исследуемом растворе.* Сравнивают интенсивность окраски проявленных пятен «свидетелей» и исследуемого раствора и делают вывод о примерной концентрации ионов в исследуемом растворе.

Для количественного анализа необходимо пятна ионов исследуемого раствора вырезать, измельчить, перенести в мерные колбы, растворить в 2 н. растворе серной кислоты и провести определение на спектрофотометре.

**5. Выводы.** После оформления работы делают выводы о выполнении поставленных задач. Рассматривают источники возможных погрешностей в анализе и факторы, влияющие на полноту разделения.

#### **Работа 32.5.4. Разделение, качественное и количественное определение аминокислот методом бумажной хроматографии**

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить закономерности физико-химических процессов, обуславливающих разделение в методе бумажной хроматографии. Освоить методику качественного и количественного анализа с помощью бумажной хроматографии. Провести идентификацию смеси аминокислот методом бумажной хроматографии.

1.2. *Сущность метода.* Идентификация аминокислот методом бумажной хроматографии основана на различии их коэффициентов движения на хроматографической бумаге при использовании подвиж-

ной фазы: бутанол + уксусная кислота + вода (4 : 1 : 15). Хроматографирование ведут методом нисходящей хроматографии.

1.3. *Материалы и оборудование*: хроматографическая камера; хроматографическая бумага (реактивы для подготовки бумаги: 0,3 н. HCl, 0,5 н. NaOH, 0,1 %-ный фосфатный буфер с pH ~7,5); подвижная фаза (растворитель): *n*-бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 15); раствор нингидрина 0,2 %-ный в безводном ацетоне; раствор нингидрина 0,5 %-ный в смеси ацетона, ледяной уксусной кислоты и воды (95 : 1 : 4); растворы аминокислот, 0,01 М («свидетели»); раствор CuSO<sub>4</sub> 0,005 %-ный в спирте; раствор Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 %-ный в ацетоне; спирт этиловый; сушильный шкаф; пульверизатор; фотоэлектроколориметр; микропипетки; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>; 6 шт.

2. **Подготовка к выполнению анализа (качественное определение)**. 2.1. *Подготовка бумаги*. Для разделения аминокислот используют «бумагу для хроматографии» № 1 или № 2. Бумагу тщательно отмывают 0,3 М раствором HCl, затем 0,5 М раствором щелочи. Избыток щелочи отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции по фенолфталеину, обрабатывают 0,1 %-ным фосфатным буферным раствором (pH 7,0—7,5) и высушивают. Подбирают бумагу по размерам камеры.

2.2. *Приготовление растворителя*. *n*-бутиловый спирт, уксусную кислоту и воду смешивают в соотношении 4 : 1 : 15 в делительной воронке, встряхивают 1—2 мин. После расслаивания отделяют слои в разные склянки: верхний слой, нижний слой. Для 100 мл смеси берут 20 мл воды дистиллированной, 5 мл концентрированной уксусной кислоты и 75 мл бутанола.

2.3. *Подготовка камеры к работе*. Для насыщения камеры парами растворителя на дно камеры наносят слой растворителя. В верхнюю часть камеры помещают кювету с подвижным растворителем (верхний слой) для проведения анализа методом нисходящей хроматографии.

3. **Разделение и качественное определение аминокислот**.

3.1. *Нанесение исследуемой смеси и раствора «свидетелей»*. На листе хроматографической бумаги на расстоянии 12 см от края (большая камера) или 5 см (малая камера) отмечают карандашом черту для нанесения капель раствора. Исследуемую смесь и растворы «свидетелей» наносят вдоль черты на расстоянии 2—3 см друг от друга. Капли наносят в два приема микропипеткой по 0,005 мл в одно и то же место после высушивания предыдущей капли.

3.2. *Хроматографирование*. Конец подсушенной бумаги, на которой нанесены капли растворов, опускают в кювету с подвижным растворителем (верхний слой) так, чтобы пятна исследуемых растворов не были погружены в растворитель. Хроматографируют нисходящим методом. Когда фронт растворителя пройдет 2/3 длины бумаги, хроматограмму вынимают, высушивают и вновь пропускают через нее подвижный растворитель. Так хроматограмму обрабатывают трижды.

**3.3. Высушивание и проявление хроматограммы.** После окончания разделения хроматограмму высушивают на воздухе и проявляют, опрыскивая из пульверизатора 0,2 %-ным раствором нингидрина в ацетоне. Затем помещают в сушильный шкаф при 60 °С на 15—20 мин. Для фиксации пятен на хроматограмме остывшую бумагу помещают в 1 %-ный раствор нитрата меди в ацетоне или опрыскивают из пульверизатора. После фиксации пятна приобретают красно-оранжевую окраску. Хроматограммы используют для качественного и количественного определения аминокислот.

**3.4. Определение пути растворителя и аминокислот ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ).** Путь растворителя  $x_f$  определяется от точки нанесения пробы до фронта растворителя.

Путь, пройденный каждой аминокислотой, определяется от точки нанесения пробы до пятна кислоты на хроматограмме. Качественный состав аминокислот в исследуемом растворе определяют путем сопоставления положения пятен «свидетелей» с положением пятен, полученных для анализируемого раствора.

Расположение аминокислот сверху вниз по направлению движения растворителя следующее: цистин, лизин, аргинин, гистидин, аспарагиновая кислота, серин (последние три близко расположены друг к другу), глутаминовая кислота, треонин, аланин, пролин, тирозин, валинметионин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин (последние три тесно расположены).

**3.5. Расчет коэффициентов движения аминокислот.** Коэффициенты движения рассчитывают по уравнению:

$$R_{1f} = x_i / x_f$$

где  $R_{1f}$  — коэффициент для первой кислоты (цистин, например);  $x_i$  — путь, пройденный этой кислотой, мм;  $x_f$  — путь, пройденный растворителем, мм.

Аналогично рассчитывают коэффициенты движения для всех кислот, находящихся в смеси.

По значениям коэффициентов движения в последующих опытах можно определить качественный состав смеси без «свидетелей».

**4. Количественное определение аминокислот.** **4.1. Приготовление серии стандартных растворов для градуировочных графиков.** В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят микропипеткой 5, 10, 15, 20 мкл стандартного раствора аминокислоты. В каждую колбу добавляют по 10 мл 0,005 %-ного этанолового раствора сульфата меди и доводят объем до метки 96 %-ным этиловым спиртом.

**4.2. Приготовление холостой пробы.** В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят 10 мл 0,005 %-ного этанолового раствора сульфата меди и доводят объем до метки 96 %-ным этиловым спиртом.

**4.3. Фотометрирование стандартных растворов.** Окрашенные растворы фотометрируют при длине волны 530 нм на фотоколориметре КФК-3. По результатам фотометрирования строят градуировочные гра-

фики для каждой аминокислоты отдельно в координатах: оптическая плотность  $D$  — концентрация  $c$ , мкг/л.

4.4. *Подготовка растворов анализируемых аминокислот для фотометрирования.* После качественного определения вырезают участки пятен, занимаемые аминокислотами анализируемой смеси. Сбоку пятен вырезают равные по площади контрольные участки, не содержащие определяемых веществ. Вырезанные участки измельчают ножницами и помещают в отдельные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В каждую колбу добавляют по 10 мл 0,005 %-ного этанолового раствора сульфата меди, объем доводят до метки этиловым спиртом. Затем колбы помещают в темное место на 1 ч, время от времени перемешивая.

4.5. *Фотометрирование.* Окрашенные растворы (оранжево-красные) фотометрируют при длине волны 530 нм. Данные абсорбции  $D$  заносят в таблицу. Растворы контрольных участков используют в качестве холостой пробы.

4.6. *Расчет содержания аминокислот в анализируемом растворе.* По градуировочному графику определяемой кислоты находят ее концентрацию в анализируемом растворе. Массу кислоты рассчитывают по уравнению:

$$m_{\text{оп}} = c \cdot M \cdot V,$$

где  $c$  — концентрация аминокислоты по градуировочному графику, мкг/л;  $M$  — молярная масса аминокислоты;  $V$  — общий объем раствора, л.

5. **Выводы.** После оформления работы делают вывод о выполнении поставленных задач. Сравнив коэффициенты движения  $R_f$  различных аминокислот, указывают аминокислоты, разделяемые наиболее четко. Рассматривают факторы, влияющие на четкость разделения компонентов в бумажной хроматографии.

### **Работа 32.5.5. Определение общего содержания анионов в водной вытяжке почвы с применением катионитов**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Получить устойчивое понимание представлений в области ионообменной хроматографии. Овладеть опытом подготовки ионитов к работе. Освоить методику проведения анализа водной вытяжки из почвы на содержание анионов с применением катионитов и потенциометрического титрования.

1.2. *Сущность метода.* В водной вытяжке сумма концентраций катионов равна сумме концентраций анионов. Общее содержание анионов в почвенной вытяжке определяют сочетанием ионообменной хроматографии с потенциометрическим титрованием. Пропустив через колонку Н-катионита водную вытяжку почвы, получают фильтрат, содержащий сильные и слабые кислоты.

По количеству затраченного на титрование фильтрата гидроксида натрия находят содержание в вытяжке анионов.



1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* иономер; электроды: хлорид-серебряный, стеклянный; катионит КУ-2 в водородной форме; раствор гидроксида натрия, 0,1 М; раствор хлороводородной кислоты, 2 М; метилоранж; бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; колбы конические вместимостью 200 см<sup>3</sup>; 4 шт.; пипетка мерная вместимостью 10 см<sup>3</sup>; колонка для катионита; мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>; фильтр «белая лента»; воронка; магнитная мешалка.

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Подготовка катионита.* Катионит переводят в Н-форму, обрабатывая смолу 2 М раствором HCl (см. п. 32.5.1). В ионитовую колонку помещают тампон из ваты и переносят 10 г катионита вместе с водой.

После оседания катионита в колонке проверяют, чтобы не было в слое смолы воздуха. После этого промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Колонка с катионитом готова к работе, при этом над смолой должен быть слой воды 3—5 см<sup>3</sup>.

2.2. *Приготовление водной вытяжки из почвы.* 20 г воздушно-сухой почвы переносят в коническую колбу, приливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, встряхивают 10 мин, затем фильтруют через складчатый фильтр, стараясь перенести вытяжку на фильтр вместе с почвой. Полученный фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой (фильтрат № 1).

2.3. *Подготовка иономера к работе.* Подключают к иономеру измерительный и хлоридсеребряный электроды. Включают прибор в сеть, прогревают 30 мин и настраивают по буферным растворам 9,18 и 1,68 для измерения рН. Устанавливают бюретку для титрования, магнитную мешалку.

2.4. *Приготовление стандартного раствора щелочи.* Рабочий раствор щелочи для титрования готовят из стандарт-титра, затем заполняют им бюретку, предварительно тщательно вымытую.

2.5. *Составление таблицы для записи данных.*

№ п/п	V <sub>ф</sub> , см <sup>3</sup>	с <sub>щ</sub> , моль/л	V <sub>щ</sub> , см <sup>3</sup>		рН	
			1	2	1	2
			0			
			0,5			

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Пропускание вытяжки через катионит.* 50 см<sup>3</sup> полученного фильтрата вытяжки (№ 1) переносят в напорную склянку и пропускают через колонку катионита со скоростью 3—5 см<sup>3</sup>/мин.

Затем катионит промывают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой (фильтрат № 2).

3.2. *Потенциометрическое титрование.* В химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят мерной пипеткой 10 см<sup>3</sup> фильтрата



№ 2. В раствор вносят магнитик, устанавливают стакан на магнитную мешалку, опускают электроды в вытяжку и приступают к титрованию, записав исходное значение pH фильтрата. Титрование ведут осторожно, приливая по каплям раствор щелочи, заносят в таблицу данных расходимый объем щелочи и соответствующее значение pH раствора. Приливание щелочи прекращают, когда pH достигнет значения 8,2. Титрование повторяют дважды.

**4. Обработка результатов анализа.** 4.1. *Расчет содержания анионов в вытяжке, ммоль/л:*

$$c_{\text{ан}}^1 = (V_{\text{щ}} \cdot c_{\text{щ}} / V_{\text{ф}}) \cdot 2 \cdot 10^3,$$

где  $c_{\text{ан}}^1$  — концентрация анионов в вытяжке, моль/л;  $V_{\text{щ}}$  — средний объем щелочи, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $c_{\text{щ}}$  — концентрация стандартного раствора щелочи, моль/л;  $V_{\text{ф}}$  — объем фильтрата № 2, взятый для титрования, см<sup>3</sup>; 2 — коэффициент пересчета на исходную вытяжку, так как через катионит пропускали половину объема;  $10^3$  — перевод в ммоль.

4.2. *Расчет содержания анионов в 100 г почвы, ммоль/100 г:*

$$c_{\text{ан}} = (c_{\text{ан}}^1 \cdot 100) / n,$$

где  $c_{\text{ан}}$  — содержание анионов в 100 г почвы;  $n$  — навеска почвы, г;  $c_{\text{ан}}^1$  — содержание анионов в вытяжке, ммоль/л.

**5. Выводы.** По окончании расчетов делают выводы о выполнении поставленных задач. Составляют схему катионообменного процесса и уравнение реакции при титровании. В заключение указывают, к какой группе методов анализа можно отнести данную методику.

## Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность жидкостной хроматографии? Какие признаки положены в основу классификации методов ЖХ?

2. Какие сорбенты используют в ионообменной хроматографии? Укажите наиболее широко используемые иониты, способы подготовки их к работе.

3. Какова методика анализа в ионообменной хроматографии?

4. Объясните принципы адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии,

5. В чем сущность анализа в бумажной и тонкослойной хроматографии (ТСХ)?

6. Каковы принципы высокоэффективной жидкостной хроматографии?

7. Какие параметры характеризуют ионообменное равновесие?

8. Что такое коэффициент движения в ТСХ? Как его рассчитывают?

9. Приведите схему ионного хроматографа, укажите основные блоки и их назначение.

10. Через колонку катионита в водородной форме пропустили анализируемый раствор сульфата меди. Полученный элюат в объеме 100 мл оттитровали 0,1 М раствором гидроксида натрия, израсходовав на титрование 6,5 мл. Найдите массу ионов меди в анализируемом растворе, составьте схему ионообменного процесса.

Ответ: 0,0207 г.

## **Раздел V**

# **РАЗЛИЧНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АГРОХИМИИ И ПОЧВОВЕДЕНИИ**

## **Глава 33**

### **МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА РАДИОАКТИВНОСТИ**

Методы анализа, основанные на радиоактивности, возникли в эпоху развития ядерной физики, радиохимии, атомной техники и с успехом применяются в настоящее время при проведении разнообразных анализов в различных отраслях, в том числе агрохимии, почвоведении, биологии.

Эти методы весьма разнообразны и многочисленны. Можно выделить четыре основные группы: радиоактивационный анализ; методы изотопного разбавления и другие радиоиндикаторные методы; методы, основанные на измерении поглощения и рассеяния излучений; чисто радиометрические методы. Наибольшее распространение получил радиоактивационный метод.

Основными достоинствами аналитических методов, основанных на измерении радиоактивного излучения, являются низкий порог обнаружения определяемого элемента и широкая универсальность. Радиоактивационный анализ имеет абсолютно низший порог обнаружения из всех аналитических методов ( $10^{-15}$ ). Достоинством некоторых радиометрических методик является анализ без разрушения образца, а методов, основанных на измерении естественной радиоактивности, — быстрота анализа. Важная особенность радиометрического метода изотопного разведения — возможность анализа смеси близких по химико-аналитическим свойствам элементов (цирконий — гафний, ниобий — тантал и др.).

Сложность работы с радиоактивными препаратами обусловлена токсичными свойствами радиоактивного излучения, которые не вызывают немедленной реакции организма и тем самым затрудняют своевременное применение необходимых мер. Это усиливает необходимость строгого соблюдения техники безопасности при работе с радиоактив-

ными препаратами. В необходимых случаях работа с радиоактивными веществами выполняется с помощью манипуляторов в специальных камерах, а сам аналитик остается в другом помещении, надежно защищенном от действия радиоактивного излучения.

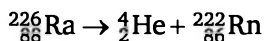
### 33.1. Теоретические основы радиометрических методов

**Типы радиоактивного распада и радиоактивного излучения.** Открытие радиоактивности относится к 1896 г., когда А. Беккерель обнаружил, что уран самопроизвольно испускает излучение, названное им радиоактивным (от лат. *radio* — излучаю и *activas* — действенный).

Радиоактивное излучение возникает при самопроизвольном распаде атомного ядра. Известно несколько типов радиоактивного распада и радиоактивного излучения.

**$\alpha$ -Распад.** Распад ядра с выделением  $\alpha$ -частиц, которые являются ядрами гелия  ${}^4_2\text{He}$ .

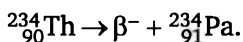
Примером может быть превращение радия в радон:



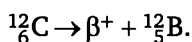
В соответствии с законом радиоактивного смещения при  $\alpha$ -распаде образуется атом, порядковый номер которого на две единицы, а атомная масса на четыре единицы меньше, чем у исходного атома.

**$\beta$ -Распад.** Различают несколько видов  $\beta$ -распада: электронный  $\beta$ -распад; позитронный  $\beta$ -распад;  $K$ -захват. В радиоактивных изотопах проявляется лишь электронный  $\beta$ -распад. Электронный  $\beta$ -распад обусловлен превращением нейтрона в протон внутри атомных ядер. При испускании электрона образуется атом элемента, порядковый номер которого возрастает на единицу, а атомная масса не меняется.

Например,  $\beta$ -распад природного изотопа тория  ${}^{234}_{90}\text{Th}$  с образованием изотопа протактиния  ${}^{234}_{91}\text{Pa}$ :

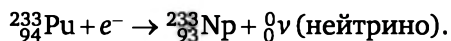


При позитронном  $\beta$ -распаде из атомного ядра выделяется позитрон ( $\beta^+$ -частица), а протон внутри ядра превращается в нейтрон:



Продолжительность жизни позитрона невелика, так как при столкновении его с электроном происходит аннигиляция, сопровождающаяся испусканием  $\gamma$ -квантов.

При  $K$ -захвате ядро атома захватывает электрон из ближайшего электронного уровня ( $K$ -уровня) и один из протонов ядра превращается в нейтрон. Например:



На свободное место в  $K$ -уровне переходит один из электронов выше-расположенных уровней, что сопровождается испусканием жесткого рентгеновского излучения.

Поток  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц называют соответственно  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучением. Кроме того, известно  $\gamma$ -излучение (электромагнитные колебания с очень малой длиной волны). В принципе,  $\gamma$ -излучение близко к жесткому рентгеновскому и отличается от него своим внутриядерным происхождением. Рентгеновское излучение возникает при переходах в электронной оболочке атома, а  $\gamma$ -излучение испускают возбужденные атомы, получившиеся в результате радиоактивного распада ( $\alpha$  или  $\beta$ ).

Радиоактивность вещества  $B$  определяют числом атомов, распадающихся в единицу времени. Символ  $A_B$ , единица — Бк (беккерель), 1 Бк = один распад в секунду. Внесистемная единица радиоактивности — кюри Ки: 1 Ки =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк (радиоактивность 1 г чистого радия с массовым числом 236 близка к 1 Ки).

В качестве характеристики радиоактивного распада обычно называют период полураспада  $T_{1/2}$ , который так же, как и длина волны  $\lambda$ , является фундаментальной характеристикой процесса, не зависящей от количества вещества.

*Период полураспада* — это промежуток времени, в течение которого распадается половина всех ядер атомов радиоактивного вещества.

Радиоактивные изотопы известны для всех химических элементов. Элементы, состоящие только из радиоактивных изотопов, называются радиоактивными. Это элементы с порядковыми номерами: 43, 61, 84—118.

По химическим свойствам радиоактивные изотопы почти не отличаются от стабильных, что позволяет использовать их в качестве «меченых» атомов в научных исследованиях, промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биологии, химии.

Период полураспада различных изотопов существенно отличается. Он находится в пределах от  $10^{10}$  лет до ничтожных долей секунды. Вещества, имеющие период полураспада 10—15 мин и меньше, использовать в лаборатории трудно. Изотопы с очень большим периодом полураспада также нежелательны в лаборатории, так как при случайном загрязнении этими веществами окружающих предметов требуется специальная работа по дезактивации помещения и приборов. Опасность радиоактивного воздействия возрастает вследствие того, что организм не обладает болевыми реакциями на действие радиоактивного излучения. Быстрое превращение этих частиц в безопасные для человеческого организма является одним из эффективных приемов борьбы с лучевой болезнью.

Радиоактивное излучение вызывает большое число химических реакций в газах, растворах, твердых веществах. Их обычно объединяют в группу радиационно-химических реакций. Сюда относятся, например, реакции разложения (радиолиз) воды с образованием водорода, пероксида водорода и различных радикалов, вступающих в окис-

лительно-восстановительные реакции с растворенными веществами. Радиоактивное излучение вызывает разнообразные радиохимические превращения органических соединений — аминокислот, спиртов, эфиров и т. д. Интенсивное радиоактивное излучение вызывает свечение стеклянных трубок и ряд других эффектов в твердых телах. На изучении взаимодействия радиоактивного излучения с веществом основаны различные способы обнаружения и измерения радиоактивности.

**Взаимодействие радиоактивного излучения с веществом.** При прохождении излучения радиоактивных изотопов через вещество энергия излучения расходуется главным образом на ионизацию атомов и молекул вещества.

$\alpha$ -Частицы характеризуются ионизирующим действием и малым пробегом (длиной траектории в данном веществе). Траектории  $\alpha$ -частиц прямолинейны. Неоднородность поглощающего вещества по электронной плотности приводит к некоторому разбросу величин их пробега при одинаковой энергии. Пробеги  $\alpha$ -частиц в воздухе составляют несколько сантиметров. Даже тонкая металлическая фольга полностью поглощает  $\alpha$ -частицы.

$\beta$ -Лучи оказывают меньшее ионизирующее действие, и их пробег в веществе значительно больше. Траектории  $\beta$ -частиц вследствие рассеяния не прямолинейны. Максимальной энергии  $\beta$ -частиц соответствует максимальный пробег их в веществе.

Ослабление потока  $\beta$ -частиц в веществе приближенно подчиняется экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}, \quad (33.1)$$

где  $I_0$  — исходная интенсивность пучка частиц, падающих на слой вещества;  $I$  — интенсивность пучка частиц после прохождения через вещество;  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;  $x$  — линейный путь частиц в веществе.

Коэффициент  $\mu$  зависит от максимальной энергии  $\beta$ -лучей и свойств поглощаемого материала. Так как основные потери энергии  $\beta$ -частицами происходят при их взаимодействии с электронами среды, то  $\mu = kn$  (где  $n$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$  вещества;  $k$  — константа, не зависящая от природы вещества).

Величина  $n$  описывается уравнением:

$$n = \frac{N_A \rho Z}{A_B}, \quad (33.2)$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $\rho$  — плотность вещества;  $Z$  — заряд ядра атома;  $A_B$  — атомная масса.

Следовательно:

$$\mu = k \frac{N_A \rho Z}{A_B}.$$

Для большинства химических элементов  $Z/A_B \approx 0,5$ , поэтому отношение  $\mu/\rho$  является приблизительно постоянной величиной для  $\beta$ -излучения данной энергии и называется массовым коэффициентом ослабления,  $\text{см}^2/\text{г}$  ( $\mu_a$ ). Произведение плотности вещества  $\rho$  на линейный путь частицы  $x$  является мерой толщины поглотителя  $d$ ,  $\text{г}/\text{см}^2$ . Эту величину используют при расчете толщины необходимой защиты от радиоактивности. Закон ослабления  $\beta$ -излучения при введении  $\mu_a$  и  $d$  принимает вид

$$I = I_0 - e^{-\mu_a d}. \quad (33.4)$$

Закон ослабления является приближенным, поэтому для нахождения пробега  $\beta$ -частиц в веществе определяют изменение активности препарата  $\beta$ -излучателя с изменением толщины поглотителя до тех пор, пока она не сравняется с величиной фона. Затем строят график в координатах «логарифм радиоактивности — толщина слоя» и по нему находят максимальный пробег.

Эмпирически найдена зависимость максимального пробега  $\beta$ -лучей  $R_{\text{макс}}$  ( $\text{г}/\text{см}^2$ ) от их энергии  $E_{\text{макс}}$  (МэВ):  
для  $E_{\text{макс}} < 0,8$  МэВ

$$R_{\text{макс}} = -11 + \sqrt{0,012 + 0,27 E_{\text{макс}}^2}; \quad (33.5)$$

для  $E_{\text{макс}} > 0,8$  МэВ

$$R_{\text{макс}} = 0,542 E_{\text{макс}} - 0,133.$$

Максимальный пробег можно также найти измерением слоя вещества, ослабляющего поток  $\beta$ -излучения вдвое ( $d_{1/2}$ ):

$$R_{\text{макс}} = 7,2 d_{1/2}. \quad (33.6)$$

Зная ( $d_{1/2}$ ), можно также найти  $\mu_a$  из соотношения:

$$d_{1/2} = 0,693 / \mu_a. \quad (33.7)$$

При прохождении  $\gamma$ -лучей через вещество может происходить полная передача энергии  $\gamma$ -квантов электронам внешних оболочек атома (*фотоэффект*), частичная передача энергии  $\gamma$ -квантов электронам (*Комптон-эффект*) и аннигиляция  $\gamma$ -квантов (*образование пар электрон — позитрон*). Первые два процесса непосредственно приводят к ионизации атомов и молекул, последний процесс связан с ионизацией среды образовавшимися электронами и позитронами. Ионизационный эффект от  $\gamma$ -лучей сравнительно мал, а их проникающая способность велика.

Ослабление потока  $\gamma$ -квантов точно отвечает экспоненциальной зависимости (см. уравнения (33.1), (33.2)). Коэффициент ослабления  $\gamma$ -излучения является суммой коэффициентов ослабления вследствие фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования пар.



**Классификация источников радиоактивного излучения и радиоактивных изотопов.** Источники радиоактивного излучения делят на закрытые и открытые. Закрытые источники должны быть герметичными, открытые — любые негерметичные источники излучения, которые могут создавать радиоактивное загрязнение воздуха, аппаратуры, поверхностей столов, стен и т. д.

При работе с закрытыми источниками необходимы меры предосторожности по предохранению от внешнего излучения.

Закрытые источники излучения активностью выше 0,2 моль радия должны быть помещены в защитные устройства с дистанционным управлением и устанавливаться в специально оборудованных помещениях.

При работе с закрытыми источниками меньшей активности следует применять экраны, соответствующие по толщине и материалу роду и энергии излучения радиоактивного источника, а также дистанционные инструменты, применение которых должно снижать дозу до предельно допустимой. Лаборатории при работе с закрытыми источниками могут быть обычными.

При работе с открытыми источниками необходимо учитывать: относительную радиотоксичность изотопа, которая зависит от его периода полураспада, вида и энергии излучения; активность на рабочем месте; физическое состояние вещества; особенность работы.

Для каждого радиоактивного изотопа установлена предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочих помещений.

По убывающей степени радиотоксичности радиоактивные изотопы делятся на четыре группы предельно допустимых концентраций.

Группа А — изотопы особо высокой радиотоксичности (ПДК не более  $1 \cdot 10^{-13}$  Ки/л):  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и др.

Группа Б — изотопы высокой радиотоксичности (ПДК от  $1 \cdot 10^{-13}$  до  $1 \cdot 10^{-11}$  Ки/л):  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , U (ест.) и др.

Группа В — изотопы средней радиотоксичности (ПДК от  $1 \cdot 10^{-11}$  до  $1 \cdot 10^{-9}$  Ки/л):  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{55}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{69}\text{Zn}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{124}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  и др.

Группа Г — изотопы наименьшей радиотоксичности (ПДК от  $1 \cdot 10^{-9}$  Ки/л):  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и др.

Изотоп  $^{90}\text{Sr}$  включен в перечень обязательно определяемых элементов при проведении агроэкологического мониторинга.

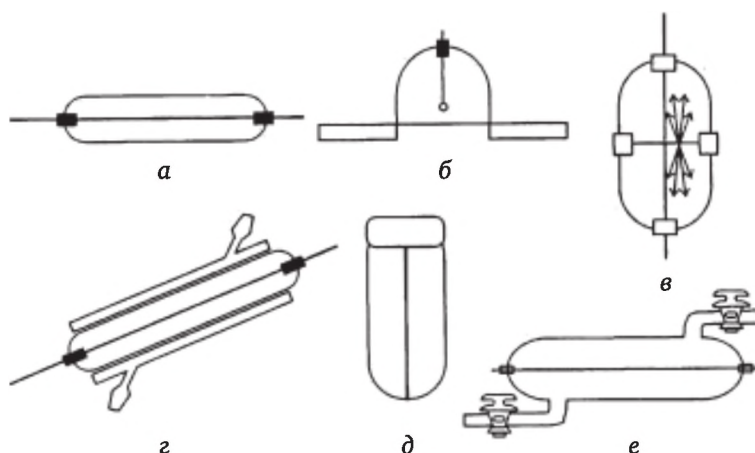
### **33.2. Методы детектирования и измерения радиоактивного излучения**

В зависимости от принципа действия счетчики радиоактивных излучений подразделяют на несколько групп.

**Ионизационные счетчики.** Их действие основано на возникновении ионизации или газового разряда, вызванного ионизацией при

попадании в счетчик радиоактивных частиц или  $\gamma$ -квантов. Среди десятков приборов, использующих ионизацию, типичными являются ионизационная камера и счетчик Гейгера — Мюллера, который получил наибольшее распространение в химико-аналитических и радиохимических лабораториях.

При регистрации  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц газоразрядным счетчиком каждая частица, попавшая в счетчик, дает лавинный разряд и регистрируется. Ионизация газа внутри счетчика  $\gamma$ -лучами маловероятна, более вероятно выбивание электронов фотоном из стенок счетчика, поэтому эффективность счетчика по отношению к  $\gamma$ -лучам составляет 0,5—2 %. Счетчики Гейгера — Мюллера имеют различную конструкцию и назначение. Основные виды счетчиков показаны на рис. 33.1.



**Рис. 33.1. Схемы основных видов счетчиков Гейгера—Мюллера:**

*а* — цилиндрический для  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения; *б* — торцовый для регистрации мягкого  $\beta$ -излучения; *в* —  $4\pi$ -счетчик; *г* — цилиндрический счетчик с рубашкой; *д* — счетчик погружения; *е* — проточный (тупиковый) счетчик для измерения активности газов

По форме различают цилиндрический и торцовый счетчики. Цилиндрический счетчик с толстыми стеклянными стенками, покрытый изнутри металлом, с натянутой по его оси изолированной металлической нитью, служит для регистрации  $\beta$ -лучей. Такой же счетчик с тонкими металлическими стенками предназначен для регистрации  $\beta$ -частиц.

Торцовый счетчик имеет тонкое слюдяное окошко и вертикально расположенную нить. Он позволяет регистрировать  $\beta$ -излучение малой энергии и при очень малой толщине окна даже  $\alpha$ -частицы. В отдельных случаях его делают без слюдяного окна, и в него непрерывно подается струя наполняющего газа.

Для регистрации радиоактивности жидкостей служит счетчик погружения и счетчик с рубашкой. Для полной регистрации радиоактивности применяется  $4\pi$ -счетчик, который представляет собой как бы два

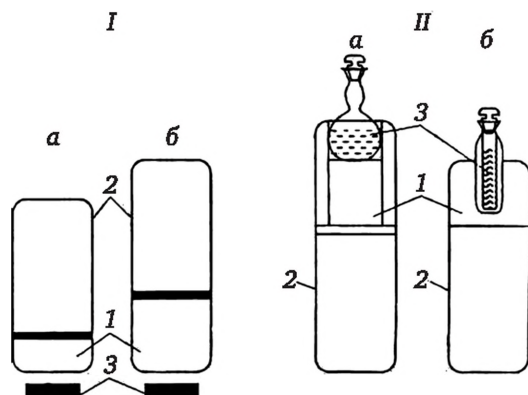
соединенных торцами торцовых счетчика. Радиоактивность газов регистрируется проточным, или тупиковым, счетчиком. При этом радиоактивный газ вводится внутрь него.

Для регистрации радиоактивности счетчик Гейгера — Мюллера включают в схему, в которой импульс тока под действием напряжения, подаваемого высоковольтным выпрямителем, поступает на усилитель, не только усиливающий малый ток импульса, но и формирующий его для дальнейшей регистрации. С усилителя импульс тока подается на пересчетное устройство, которое включает в себя счетчик импульсов.

Для радиохимических и других лабораторий промышленностью выпускаются специальные счетные установки.

**Сцинтилляционные счетчики (детекторы)** (рис. 33.2). Действие этих счетчиков основано на возбуждении атомов сцинтиллятора  $\gamma$ -квантами или радиоактивной частицей, проходящей через счетчик.

Возбужденные атомы фосфоров (люминофоров), переходя в нормальное состояние, дают вспышку света. В качестве фосфоров используют кристаллы солей: NaI, LiI,  $\text{CaWO}_4$  и др.



**Рис. 33.2. Схемы сцинтилляционных детекторов:**

*I* — детекторы для измерения радиоактивности твердых препаратов;  
*а* — по  $\beta$ -лучам, *б* — по  $\gamma$ -лучам; *II* — детекторы для измерения радиоактивности жидких веществ; *а* — на торце фосфора; *б* — в кристалле с колодцем: 1 — фосфор; 2 — ФЭУ; 3 — радиоактивное вещество

В начальный период изучения ядерных процессов визуальный счет сцинтилляции сыграл большую роль, однако в дальнейшем он был вытеснен более совершенным счетчиком Гейгера — Мюллера. В настоящее время сцинтилляционный метод вновь стал широко применяться уже с использованием фотоумножителя (ФЭУ).

$\beta$ -излучение измеряют при помощи пластмассовых фосфоров, иногда кристаллов солей. Фосфор для регистрации  $\beta$ -излучения должен иметь толщину, приблизительно равную пробегу в нем  $\beta$ -лучей. При этом условии эффективность счета  $\beta$ -лучей равна единице, а  $\gamma$ -лучи регистрируются

очень мало. Регистрация  $\beta$ -лучей может осуществляться и с помощью жидких фосфоров. Особенно удобно измерять активность  $\beta$ -излучателей с малой энергией ( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{35}\text{S}$  и т. п.), растворяя образец в фосфоре.

$\gamma$ -лучи регистрируются с помощью фосфора NaI, при этом берут толстые и по возможности большие монокристаллы, эффективность регистрации в которых достигает 30 %.

Число квантов, возникающих под действием ионизирующей частицы в фосфоре, пропорционально энергии ионизирующей частицы; соответственно амплитуда импульса также пропорциональна энергии излучения. Это не только позволяет регистрировать число ионизирующих частиц, но и определять их энергетический спектр.

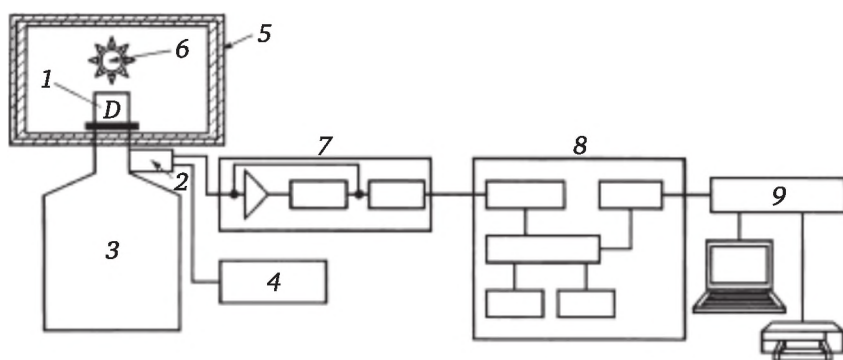
Следует сказать, что наряду с фоном космического излучения и загрязнений, в ФЭУ появляются паразитные импульсы (фон) вследствие выбрасывания фотокатодом тепловых электронов и выбивания электронов с анодов положительными ионами. Уменьшение фона достигается с помощью дискриминатора, пропускающего сигналы с достаточно большой амплитудой.

Скорость счета радиоактивного образца и фона зависит от напряжения на ФЭУ, величины усиления линейного усилителя и порога дискриминации.

Оптимальные условия измерения на сцинтилляционном счетчике изменяются в зависимости от рода и энергии излучения, и при переходе от измерений одного вида (или энергии) к другим необходимо заново снять характеристику счетчика.

Измерения радиоактивности сцинтилляционными детекторами и газоразрядными счетчиками могут проводиться на различного типа радиометрических установках.

В настоящее время инструментальный активационный анализ выполняется с применением гамма-спектрометров (рис. 33.3).

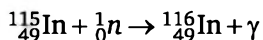


**Рис. 33.3. Блок-схема  $\gamma$ -спектрометра высокого разрешения:**

- 1 (D) — детектор; 2 — предусилитель; 3 — сосуд Дьюара с жидким азотом;  
4 — источник напряжения смещения; 5 — защитный экран; 6 — проба;  
7 — усилитель; 8 — многоканальный анализатор; 9 — спектроанализатор (компьютерная система)

### 33.3. Радиоаквационный анализ

Метод появился после открытия искусственной радиоактивности и основан на образовании радиоактивных изотопов из определяемого элемента при облучении пробы ядерными или  $\gamma$ -частицами и регистрации полученной при активации искусственной радиоактивности. В зависимости от типа бомбардирующих частиц (медленные и быстрые нейтроны, заряженные частицы и фотоны) различают четыре метода активационного анализа: нейтронный активационный на тепловых нейтронах (НАА); активационный анализ на быстрых нейтронах (БНАА); активационный анализ на заряженных частицах (ЗЧАА) и фотонный активационный анализ (ФАА). Тип распада и энергия излучения образовавшегося радиоизотопа характеризуют природу искомого элемента, а интенсивность радиоактивности пропорциональна концентрации определяемого элемента. Наиболее распространен нейтронно-активационный анализ (НАА). В этом методе для облучения чаще всего используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать все химические элементы, начиная с натрия. Основное преимущество нейтронов низких энергий связано с тем, что они вызывают только одну ядерную реакцию. Нейтрон захватывается определяемым элементом, в результате чего образуется изотоп того же элемента с атомной массой на единицу большей:



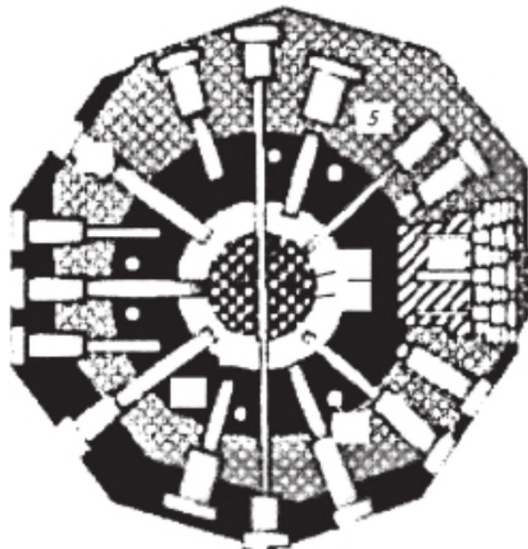
Образующийся дочерний изотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент. Активационный анализ обладает высокой специфичностью, так как радиоактивный изотоп имеет только ему присущий период полураспада, характер и энергию излучения.

В активационном анализе предпочтительно получать индикаторные радионуклиды с периодом полураспада от нескольких часов до нескольких десятков дней. Хотя очень короткий период полураспада позволяет достичь высокого активационного выхода даже при малых временах облучения, возникают проблемы из-за быстрого распада после окончания облучения. Индикаторные радионуклиды с очень большим периодом полураспада требуют длительного времени облучения для достижения желаемой активности.

Для осуществления нейтронного активационного анализа необходимы потоки нейтронов высокой плотности, поэтому он проводится в ядерном реакторе или с помощью нейтронного генератора.

Ядерные реакторы служат наиболее интенсивными источниками нейтронов. Для целей активационного анализа используют исследовательские реакторы различной конструкции.





**Рис. 33.4. Горизонтальное сечение реактора:**

1 — топливные стержни; 2 — управляющие стержни; 3 — резервуар с водой;  
4 — графитовый отражатель; 5 — экран; 6 — горизонтальный  
экспериментальный канал; 7 — вертикальный канал; 8 — тепловая колонна

В сердечнике реактора (рис. 33.4) находятся топливные стержни 1 из урана, обогащенного  $^{235}\text{U}$ , подвергающегося делению под действием тепловых нейтронов, и управляющие стержни 2, сделанные из материала, способного сильно поглощать нейтроны (кадмий, бор), чтобы управлять процессом деления, изменяя скорость образования нейтронов. В процессе деления высвобождаются два или три быстрых нейтрона. Сердечник окружен резервуаром 3, заполненным водой или тяжелой водой. Вода выполняет две функции: замедляет быстрые нейтроны и охлаждает топливные стержни.

Вокруг сердечника установлен графитовый отражатель 4, чтобы за счет отражения уменьшить потери нейтронов, покидающих сердечник. Экран 5 защищает окружение реактора от интенсивного излучения сердечника. Несколько экспериментальных каналов, которые могут быть расположены горизонтально 6 и вертикально 7, ведут к местам облучения или в сердечнике реактора или вне его, что обеспечивает различные энергетические потоки нейтронов. Тепловая колонна 8 позволяет использовать умеренные потоки тепловых нейтронов ( $E_n < 0,5$  эВ).

Существуют два способа активационного анализа: инструментальный и радиохимический. В инструментальном активационном анализе активность облучаемой пробы после распаковки и травления поверхности считают непосредственно, обычно с помощью гамма-спектрометра высокого разрешения. В радиохимическом способе активационного анализа облучаемую пробу растворяют и выделяют определяемые



индикаторные радионуклиды из смеси радионуклидов в одну или более фракций, активность которых затем считают. Из-за более простого осуществления в первую очередь всегда выбирают инструментальный метод, когда он позволяет адекватно решить определенную проблему.

Инструментальный способ активационного анализа намного проще, но радиохимический способ является более мощным и универсальным.

### 33.4. Нейтронно-активационный анализ объектов окружающей среды

В нейтронно-активационном анализе одновременно активируют стандартные образцы и пробы.

В относительном методе пробу облучают одновременно с многоэлементными стандартными образцами, содержащими все определяемые элементы. Как правило, используют синтетические стандартные образцы, приготовленные из веществ высокой чистоты. Элементы объединяют в группы, принимая во внимание радиоактивные свойства индикаторных радионуклидов, и помещают каждую группу в отдельный сосуд. Так как пробы и стандарты облучают в почти одинаковых условиях, этот метод оказывается наиболее надежным и обеспечивает высокую точность. Не требуется точного знания ядерных данных, потока нейтронов и его энергетического распределения, времени облучения и эффективности детектора. Незвестное количество элемента в пробе можно рассчитать с помощью простого уравнения:

$$m_{\text{проба}} = m_{\text{стандарт}} \frac{R_{\text{проба}}}{R_{\text{стандарт}}}, \quad (33.8)$$

где  $m_{\text{проба}}$  и  $m_{\text{стандарт}}$  — масса элемента в пробе и стандартном образце соответственно;  $R_{\text{проба}}$  и  $R_{\text{стандарт}}$  — скорости счета пробы и стандартного образца.

Недостатком этого метода являются относительно большие затраты времени при многоэлементном анализе.

Навеску пробы (от 50 мг до 1 г) взвешивают в сосуде для облучения, сделанном из кварца или полиэтилена высокого давления. Полиэтилен можно использовать, если время облучения не превышает 2 ч, а температура в точке облучения ниже 80 °С; кварц используют для более длительных облучений. При облучении большой и средней продолжительности набор сосудов с пробами и стандартными образцами помещают в капсулу для одновременного облучения.

Во многих случаях нейтронно-активационный анализ является предпочтительным методом для анализа природных и биологических проб.

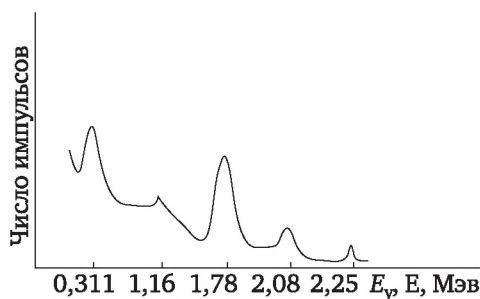
Большинство объектов окружающей среды, такие, как атмосферные аэрозоли, зола, отходы от сжигания, шламы, растения, волосы, промышленные отходы, автомобильные выхлопы и конденсат табачного дыма, могут быть исчерпывающе проанализированы методом НАА.

Потенциал НАА широко используют для анализа проб атмосферных аэрозолей. Пробы обычно собирают в течение определенного периода времени на органической мембране или целлюлозно-бумажном фильтре. Типичная схема облучения включает два или три облучения в течение различных периодов времени для определения коротко-, средне- и долгоживущих индикаторных радионуклидов. При этих условиях в аэрозолях можно определить до 50 элементов.

Перспективность НАА различных объектов окружающей среды определяется тем, что почти все элементы при облучении нейтронами образуют радиоактивные изогоны. Кроме того, относительно большая длина свободного пробега в пробе растений, кормов, почв и удобрений позволяет исследовать их без предварительной обработки и получать качественные данные их элементного состава. Можно также подвергать анализу большое количество однородных образцов.

НАА более производителен по сравнению с другими инструментальными методами. При помощи данного метода определяют несколько элементов одновременно, что обеспечивает целостность анализируемого образца, сокращаются затраты времени на его подготовку. Автоматическая установка НАА позволяет одновременно определять азот, фосфор и калий в зерне различных сельскохозяйственных культур (пшеница, кукуруза, ячмень, горох, овес, рис и др.). Производительность ее 250—300 образцов в смену, точность определения азота  $\pm 3\%$ , фосфора и калия  $\pm 5$ — $10\%$ .

При активации проб нейтронами с энергией 14 МэВ образуются короткоживущие радионуклиды, поэтому необходимо применение экспресс-анализа. Методика анализа основана на регистрации  $\gamma$ -излучения радионуклидов  $^{30}\text{P}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{38}\text{K}$ , которые образуются в пробах в результате ядерных реакций нейтронов с азотом, фосфором и калием (рис. 33.5).



**Рис. 33.5. Реальный комплексный спектр нейтронно-активационного анализа (НАА) N, P, K, Ca**

Сопоставление данных анализов зерна, полученных при помощи НАА и химического метода, свидетельствует о хорошем аналитическом согласии между их результатами и подтверждает перспективность разработанного автоматического метода массового многоэлементного анализа растений (табл. 33.1).

Таблица 33.1

**Результаты нейтронно-активационного (НАА) и химического методов анализа азота, фосфора и калия в зерне различных культур, %**

Обра- зец	Азот				Фосфор				Калий			
	НАА		хими- ческий	$\Delta$	НАА		хими- ческий	$\Delta$	НАА		хими- ческий	$\Delta$
	М	$\sigma$	М		М	$\sigma$	м		М	$\sigma$	М	
Овес	2,02	1,5	2,02	0,0	0,46	6,1	0,43	7,0	0,56	5,5	0,51	9,8
Ячмень	1,95	2,5	1,94	0,5	0,40	7,2	0,39	2,5	0,45	5,0	0,43	4,6
Пше- ница	1,85	1,5	1,78	3,8	0,33	6,0	0,34	2,9	0,40	7,3	0,41	2,4
Куку- руза	1,64	3,2	1,62	1,2	0,38	7,8	0,37	2,7	0,35	6,9	0,39	10,2
Горох	3,21	2,0	3,11	3,2	0,36	12,1	0,38	5,6	0,96	3,3	1,00	4,9

*Примечание.* М — средний результат из 20 определений;  $\sigma$  — относительная среднеквадратичная погрешность единичного измерения;  $\Delta$  — относительное расхождение между результатами нейтронно-активационного (НАА) и химического анализов.

### 33.5. Методы определения содержания химических элементов по излучению их естественных радиоактивных изотопов

К радиоактивным элементам относятся технеций, прометий и все естественные и искусственные элементы, расположенные в периодической системе Д. И. Менделеева после висмута. Кроме того, ряд нерадиоактивных химических элементов в естественной смеси изотопов содержит радиоактивные изотопы.

Для определения содержания радиоактивных элементов или нерадиоактивных, содержащих в естественной смеси радиоактивные изотопы, можно использовать два способа. В первом способе определяется активность анализируемого образца (распад/с) и рассчитывается количество искомого элемента. Этот способ сложен, так как определение активности (распад/с) в большинстве случаев представляет собой трудную задачу. Практически более доступно относительное измерение, т. е. измерение активности анализируемого образца и эталона или серии эталонов с известным содержанием определяемого элемента. Необходимо, чтобы была достигнута полная идентичность условий измерения образца и эталонов: положение их относительно детектора излучения, толщина слоя и плотность. В этом случае содержание элемента в анализируемом образце может быть найдено по градуировочному графику в координатах «активность ( $I$ , имп/мин) — содержание элемента (%)». Из нерадиоактивных элементов наиболее широко определяется этим способом калий.

**Определение калия по его естественной радиоактивности.** Естественная смесь изотопов калия содержит:  $^{39}\text{K}$  — 93,08 %,  $^{40}\text{K}$  — 0,119 % и  $^{41}\text{K}$  — 6,91 %.  $^{40}\text{K}$  является радиоактивным изотопом с периодом полураспада  $1,2 \cdot 10^{10}$  лет, испускающим  $\beta$ -лучи с максимальной энергией 1,33 МэВ, в 12 % случаев имеет место  $K$ -захват. Период полураспада этого изотопа очень велик, так что 1 мг естественного калия имеет всего около двух распадов в 1 мин, и для регистрации излучения калия необходимо брать большие навески. В слое вещества происходит поглощение  $\beta$ -частиц, максимальный пробег которых может быть вычислен по их максимальной энергии — 1,33 МэВ (см. уравнение (33.5)). Он равен приблизительно  $0,55 \text{ г/см}^2$ . При плотности порошкообразных проб около  $2 \text{ г/см}^3$  слой полного поглощения  $\beta$ -излучения  $^{40}\text{K}$  составит приблизительно 0,3 см. Слой толщиной более 0,3 см имеет радиоактивность по  $\beta$ -лучам, при измерении в одинаковых условиях, пропорциональную содержанию примесей хлорида калия в хлориде натрия.  $\gamma$ -Излучение (1,45 МэВ), сопровождающее  $K$ -захват, увеличивает скорость счета радиоактивности приблизительно на 20 %. Она пропорциональна содержанию  $^{40}\text{K}$  в образце и при близких плотностях образца и эталона при относительных измерениях не искажает результатов.

В случае относительных измерений строят градуировочный график в координатах «активность — содержание  $\text{KCl}$  (%)» (рис. 33.6).

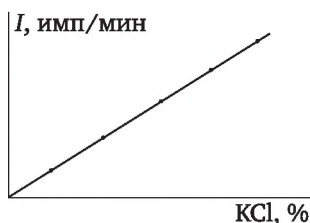


Рис. 33.6. Градуировочный график радиометрического определения калия

Затем определяют радиоактивность анализируемого образца и по графику находят содержание в нем калия.

Метод применим для определения калия в минералогических образцах, удобрениях, почвах, растениях. Он дает возможность определить содержание калия около 3—5 % с ошибкой до 10 % (относительных).

Радиоактивность (распад/с) можно также определить путем измерения радиоактивности слоя, толщина которого больше пробега  $\beta$ -частиц в данном образце. В этом случае радиоактивность образца вычисляют по формуле

$$I_{\text{H}} = s \cdot S_{\text{K}} / \mu, \quad (33.8)$$

где  $I_{\text{H}}$  — радиоактивность насыщенного слоя образца, зарегистрированная счетчиком, имп/мин;  $s$  — поверхность 1 г образца,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $S_{\text{K}}$  — удельная радиоактивность, имп/(мин  $\cdot$  г);  $\mu$  — коэффициент самопоглощения в материале образца,  $\text{см}^2/\text{г}$ .

**Методика определения.** Работа проводится без особых предосторожностей.

В кювету сцинтилляционного датчика из тонкой органической пленки ( $1\text{—}2\text{ мг/см}^2$ ) или кювету счетчика Гейгера — Мюллера помещают образец исследуемого вещества. В первом случае кювета помещается в колодец светопровода, выложенного сцинтиллятором в виде пленки ( $n$ -терфенил в полистироле) и закрытого от света тонкой алюминиевой фольгой ( $2\text{ мг/см}^2$ ). Во втором случае кювета окружает  $\beta$ -счетчик Гейгера — Мюллера. При таких положениях кюветы можно пренебречь поглощением излучения на пути к счетчику и отражением  $\beta$ -излучателя, а геометрический коэффициент счета считать равным единице и учесть лишь коэффициент самопоглощения, который для  $^{40}\text{K}$  равен  $8,9\text{ см}^2/\text{г}$ .

Проводят измерение фона с образцом  $\text{NaCl}$ , затем последовательно измеряют радиоактивности серии образцов смесей  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ .

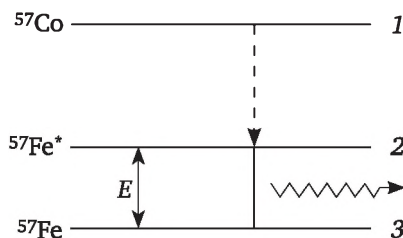
По этим данным строят градуировочный график (см. рис. 33.6). Измерив радиоактивность анализируемых образцов (удобрения, почва, зола растительных образцов), находят по градуировочному графику массовую долю хлорида калия в анализируемых образцах.

### 33.6. Мессбауэровская спектроскопия

**Мессбауэровская спектроскопия (МС)** основана на идентификации спектров, обусловленных переходами ядер с различных энергетических уровней.

При радиоактивном распаде достаточно тяжелых элементов большая часть образующихся атомов возникает вначале в возбужденном ядерном состоянии. Через несколько микросекунд возбужденное ядро возвращается в исходное (основное) состояние, испуская излучение очень высокой частоты ( $10^{18}\text{—}10^{20}\text{ Гц}$ ), лежащей в области  $\gamma$ -спектра.

С помощью мессбауэровской спектроскопии наиболее часто определяют железо или олово вследствие оптимального взаимного расположения ядерных энергетических уровней в изотопах (рис. 33.7).



**Рис. 33.7. Схема мессбауэровского процесса:**

- 1 — радиоактивный распад  $^{57}\text{Co}$  (захват электрона);
- 2 — образование возбужденного ядра  $^{57}\text{Fe}$ ;
- 3 — излучение при переходе возбужденного ядра железа в основное состояние

Изотоп  $^{57}\text{Fe}$  облучается при радиоактивном распаде  $^{57}\text{Co}$  (период полураспада около 270 сут). Из упрощенной схемы энергетических уровней этого процесса очевидно, что в результате захвата электрона ядро кобальта образует возбужденное ядро железа  $^{57}\text{Fe}^*$  (звездочка справа от символа элемента обозначает возбужденное состояние), метастабильный уровень которого лежит на 14,4 кэВ выше основного (см. рис. 33.7). Переход между этими уровнями дает  $\gamma$ -излучение с частотой  $\nu = \Delta E/h = 3,47 \cdot 10^{18}$  Гц, которое легко поглощается ядрами железа, находящимися в основном состоянии. Так как время жизни возбужденного ядерного состояния  $^{57}\text{Fe}^*$  (около  $1,5 \cdot 10^{-7}$  с) значительно меньше, чем 270 суток, то фактически при каждом распаде ядер  $^{57}\text{Co}$  испускается  $\gamma$ -квант. Поглотителем (образцом) может быть обычное железо в любом химическом состоянии, поскольку распространенность  $^{57}\text{Fe}$  в природе составляет примерно 2 %, что оказывается достаточным для получения приемлемой чувствительности.

**Сущность метода мессбауэровской спектроскопии.** Источник возбужденных ядер должен быть достаточно стабильным (период полураспада по крайней мере несколько недель), чтобы скорость распада и интенсивность  $\gamma$ -излучения оставались постоянными во время эксперимента, т. е. в течение нескольких часов. Возбужденные ядра должны быстро переходить в основное состояние, излучая  $\gamma$ -кванты в области частот  $10^{18}$ — $10^{20}$  Гц.

Однако на практике регистрация поглощения  $\gamma$ -излучения становится возможной лишь в том случае, когда источник излучения движется относительно поглощающего образца. Р. Мессбауэром было предложено использовать в качестве излучателя кристалл, в котором излучающие ядра прочно связаны с другими ядрами в кристаллическую решетку и, следовательно, имеют достаточно большую эффективную массу, по которой «размазывается» энергия отдачи. Источник излучения и образец охлаждают до низких температур, что сводит к минимуму тепловое движение атомов решетки. При этом  $\gamma$ -излучение радиоактивного кобальта (т. е. ядер  $\text{Fe}^*$  в металлической решетке) поглощается металлическим железом. Однако если железо находится в каком-либо другом химическом состоянии, то химическое окружение ядер железа приводит к химическому сдвигу, достаточному для того, чтобы поглощение больше не происходило.

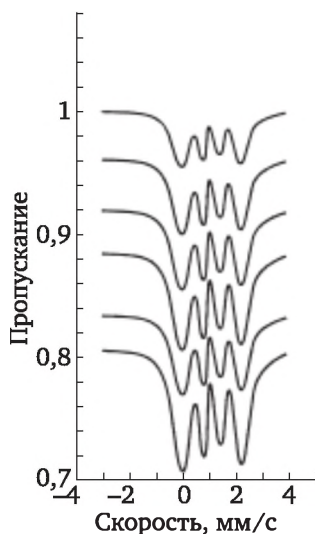
Для превращения  $\gamma$ -резонансной МС в метод анализа необходимо иметь сканирующее устройство, позволяющее производить развертку спектра по частоте с возможностью точного определения частоты поглощения образцом.

Этим требованиям удовлетворяет мессбауэровский спектрометр, в котором детектором служит счетчик Гейгера. Для получения хорошего спектра обычно требуется время от нескольких минут до нескольких часов. Результирующий спектр представляет собой зависимость ско-



рости счета (число импульсов в секунду) от скорости относительного движения: падение скорости счета отвечает поглощению  $\gamma$ -излучения образцом. На встроенном осциллографе отображается зависимость отклика в любых удобных единицах, например в единицах пропускания от скорости перемещения источника.

Существуют более 30 элементов в различных соединениях или сплавах, для которых МС может давать не только количественную информацию об их составе, но также информацию о валентном состоянии, кристаллической структуре и т. д. Наибольшее количество исследований выполнено с изотопами  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ . Этот метод находит применение в геологии, минералогии, анализе горных пород, почв и других объектов.



**Рис. 33.8. Мессбауэровские спектры  
шести образцов лунной породы**

На рис. 33.8 представлены мессбауэровские спектры шести образцов лунных пород. Путем сравнения со спектрами известных горных пород были идентифицированы два минерала железа.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какой принцип положен в основу радиометрических методов анализа? Перечислите достоинства и недостатки этих методов.
2. Укажите типы радиоактивного распада и радиоактивного излучения. Приведите примеры.
3. В каких единицах измеряют радиоактивность вещества? Что такое период полураспада?
4. Какова роль изотопных индикаторов в сельскохозяйственном анализе? Приведите примеры.

5. Перечислите методы детектирования и измерения радиоактивного излучения. Дайте им краткую характеристику.
6. Какие процессы протекают при прохождении излучения радиоактивных изотопов через вещество?
7. Какова классификация радиоактивных изотопов по токсичности? Укажите изотоп группы А, который входит в число обязательно определяемых при проведении агроэкологического мониторинга.
8. В чем сущность радиоактивационного анализа? Перечислите методы радиоактивационного анализа, указав наиболее широко применяемый в анализе сельскохозяйственных объектов.
9. Опишите метод определения содержания калия в удобрениях, почве по излучению его естественной радиоактивности.
10. Какие процессы положены в основу мессбауэровской спектроскопии? Укажите область ее применения.

## Глава 34

# ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 34.1. Общие положения

Основоположниками термического анализа в современном представлении считают А. Ле-Шателье и У. Робертса-Остена, которые применили нагревание для исследования фазового состава вещества.

Основоположником русской термоаналитической школы был академик Н. С. Курнаков, создавший в 1904 г. прибор для фоторегистрации кривых нагревания и охлаждения (пирометр).

Современный термин *термический анализ* (ТА) введен Г. Г. Тамманом в 1906 г. Этот анализ представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. В аналитической химии находят применение термические эффекты, являющиеся причиной или следствием химических реакций. В табл. 34.1 приведены наиболее распространенные методы термического анализа, применяемые в агрохимии и почвоведении.

Таблица 34.1

Методы термического анализа

Метод	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический и дифференциальный термический анализ	Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифференциальный сканирующий калориметр
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр

С помощью термического анализа устанавливают минералогический состав высокодисперсных фракций почв, а иногда почв в целом. Возможно определение солей в почве в том случае, когда содержание их достаточно велико (3—4 %). Использование термического анализа при изучении гуминовых и фульвокислот, выделенных из различных образцов почв, позволяет устанавливать их зонально-генетические различия, а также получать информацию о структуре гумусных соединений.

Термический анализ — основной метод проверки качества удобрений и возможности их бестарной перевозки. Одна из причин разруше-

ния гранул аммиачной селитры — изменение их объема при фазовом переходе модификаций, который наступает при температурах близких к комнатной (32 °С). Изучение способов замедления этого перехода под влиянием различных добавок возможно только термическим анализом.

## 34.2. Термогравиметрия

Термогравиметрический метод основан на измерении потери массы  $\Delta m$  анализируемой пробы при изменении температуры. Графическое выражение зависимости изменения массы от температуры называется термогравиграммой (термогравиметрические кривые, рис. 34.1).

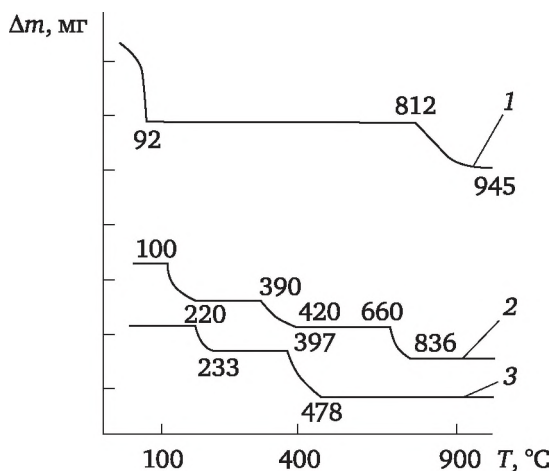


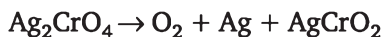
Рис. 34.1. Термогравиметрические кривые:

1 — хромата серебра; 2 — оксалата кальция; 3 — оксалата магния

Термогравиграммы позволяют проследить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. При этом происходят разные химические реакции: разложение, окисление и восстановление, дегидратация и т. п. Кривые можно использовать для решения ряда задач.

1. По потере массы можно судить о содержании определяемого компонента.

2. Можно установить интервал температур устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы, что очень важно при гравиметрическом анализе. Например, потеря массы до 92 °С (см. рис. 34.1, кривая 1) означает удаление промывной и адсорбированной воды. В интервале 812—945 °С протекает реакция



Таким образом, при определении хрома в виде хромата серебра осадок следует прокалывать в интервале 100—800 °С.

3. Термогравиграммы дают информацию о составе соединений на разных стадиях разложения.

Кривая 2 состоит из четырех площадок и трех резких скачков. Скачки соответствуют следующим процессам.

- Потеря воды ( $100\text{—}115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) по уравнению



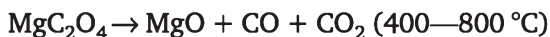
- Потеря молекулы воды моногидратом оксалата кальция ( $115\text{—}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Разложение оксалата до карбоната ( $400\text{—}420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):



- Разложение карбоната кальция ( $660\text{—}840\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):



Разложение оксалата магния протекает в две стадии (кривая 3):



Если прокалить  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , можно рассчитать содержание Ca и Mg в исходной смеси. При  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  осадок содержит  $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ , при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

4. Метод термогравиметрии позволяет провести одновременное определение компонентов, неосуществимое другими методами (например, кальция и магния в виде совместно осажденных оксалатов). Метод часто применяют для определения влаги в пробах, причем по площадкам на термогравиграммах удается различать адсорбированную и кристаллизационную воду.

Изменение массы может быть не очень четко выражено, поэтому в термическом методе наиболее распространены дифференциальные термогравиграммы (ДТГ). Дифференциальные кривые (ДТГ) записывают в координатах  $\Delta m/\Delta T = f(T)$  (рис. 34.2).

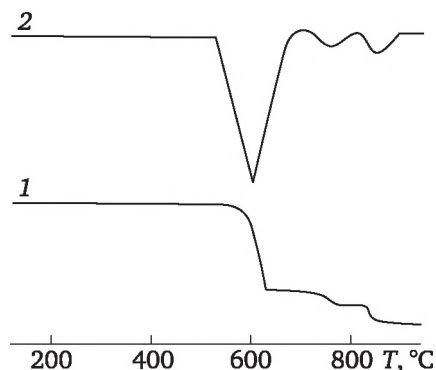


Рис. 34.2. Термогравиметрическая (1) и соответствующая ей дифференциальная (2) термогравиграмма

Для непрерывной регистрации потери массы служат односташечные аналитические весы с автоматическим регулированием температуры — термовесы.

Интервал потери массы зависит от ряда факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при нагревании, наличия посторонних веществ.

### 34.3. Термический анализ и дифференциальный термический анализ

Термический анализ и дифференциальный термический анализ основаны на измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

При постоянном нагревании любое превращение или реакция, вызываемая повышением температуры, приводит к появлению пиков или впадин на кривых зависимости температуры от времени нагревания. Если превращения вещества при нагревании не происходит, то наблюдается линейная зависимость  $T$  от времени нагревания  $t$  (рис. 34.3; линейный участок на кривой 1). Это указывает на отсутствие каких-либо превращений, и поступающая теплота тратится только на нагревание.

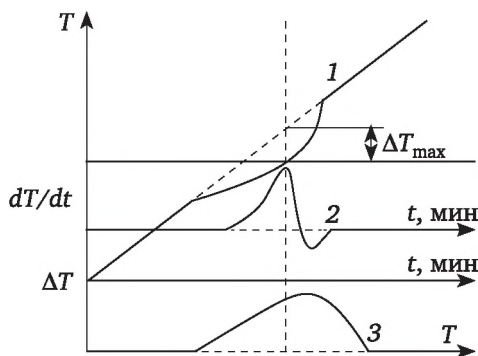


Рис. 34.3. Кривые термического анализа:

- 1 — кривая термического анализа в координатах  $T — t (\Delta H > 0)$ ;
- 2 — кривая деривационного анализа в координатах  $dT/dt — t$ ;
- 3 — кривая дифференциального анализа в координатах  $T — T (\Delta H < 0)$

Если же в пробе происходит реакция, то поглощение (эндотермическая реакция) или выделение (экзотермическая реакция) теплоты вызывает отклонение от линейности. Другими словами, температура пробы изменяется в первом случае медленнее, а во втором — быстрее, чем наблюдалось при такой же скорости нагрева в отсутствие реакции. В случае эндотермической реакции кривая изгибается вниз, для экзотермической реакции картина обратная. Если перепад температур при химическом превращении велик, приходится пользоваться малочувствительными приборами, и при этом небольшие термические эффекты могут не проявиться на кривой 1. Более чувствительной будет



регистрация температуры  $T$  через определенные небольшие интервалы времени, в пределах которых температура меняется не более чем на 1—2 °C (кривая 2). Этот метод называют *деривационным анализом*. Экспериментально легче осуществим дифференциальный термический анализ (ДТА), когда регистрируют изменение температуры  $T$  как функцию времени (кривая 3) или температуры.

В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталоны) в процессе линейного повышения температуры.

Эталоном должно быть термически устойчивое вещество, для которого в интервале изучаемых температур не наблюдается фазовых переходов или разложения. В качестве эталона часто используют оксид алюминия  $Al_2O_3$ .

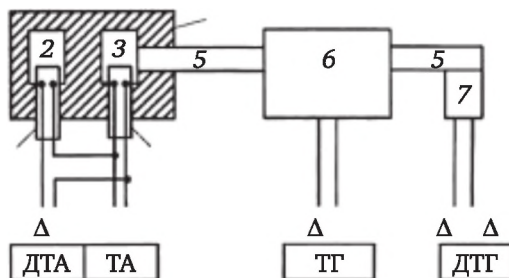
Как правило, термогравиметрический метод (ТГ) используют в сочетании с дифференциально-термическим анализом (ДТА). Одновременная регистрация кривой изменения массы (ТГ) и дифференциальной кривой нагревания (ДТА) обеспечивает в одном эксперименте идентичность условий опыта. Одновременно с ДТА применяют метод дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) для исследования процессов, протекающих в объекте и обуславливающих изменение массы последнего. Результаты, полученные методами ТГ, ДТГ и ДТА, сравнивают при помощи дериватографа (рис. 34.4).

Основное отличие дериватографа от других термических установок — тождественность условий опыта. Это достигается одновременной регистрацией всех кривых для одной и той же навески при соответствующих одинаковых температурах нагрева.

Совместное получение простой и дифференциальной кривых потери массы позволяет обнаружить и количественно оценить очень слабые эффекты потери массы в изучаемом веществе.

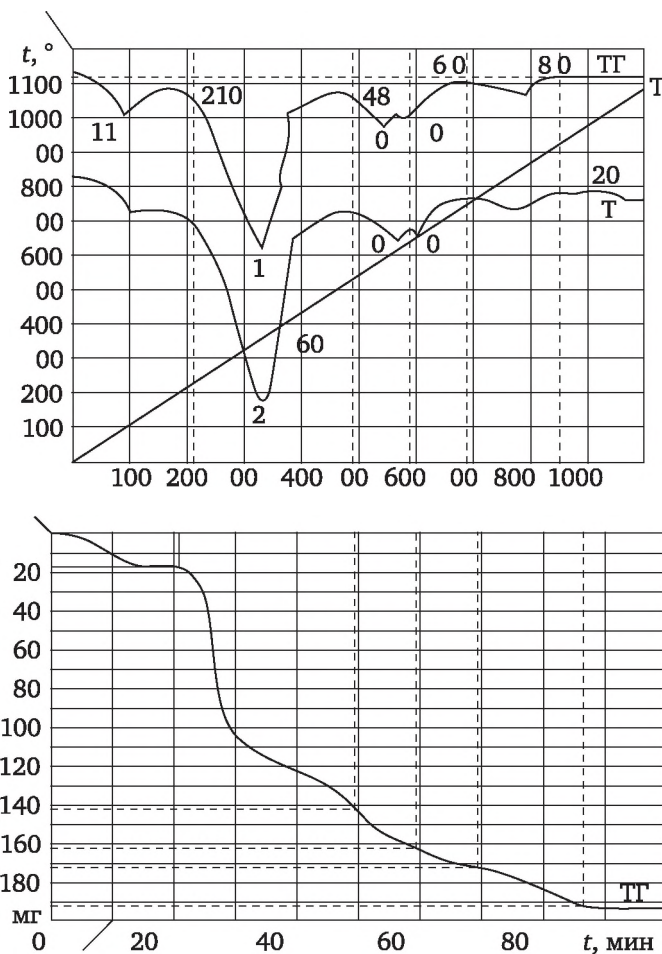
На рис. 34.5 приведена термограмма боксита, записанная на дериватографе. До начала регистрации кривых специальными приспособлениями (шаблонами) оптически впечатывается на термограмму шкала времени ( $t$ , мин), шкала температур ( $T$ , °C) и шкала потери массы ( $\Delta m$ , кг).

Кривая ДТГ (рис. 34.5) регистрирует скорость изменения массы вещества, т. е. скорость реакции как функцию температуры. Кривая ДТГ — производная от обычной интегральной кривой потери массы, т. е. соответствует скорости реакции. Дифференциально-термогравиметрическая кривая (ДТГ) способствует интерпретации простой термогравиметрической кривой (ТГ). Она позволяет получать правильные данные даже тогда, когда две реакции, связанные с потерей вещества, протекают одна из другой или частично перекрывают друг друга, а так же когда реакции проходят при чередующихся больших и малых изменениях массы. Деления на шкале потери массы — равномерные, выбирают их с учетом чувствительности весов. Температурные деления равномерны, их выбирают в зависимости от предельных температур нагрева печи: 150, 300, 600, 900, 1200 °C.



**Рис. 34.4. Схема дериватографа:**

1 — печь; 2 — инертное вещество; 3 — проба; 4 — термоэлементы;  
5 — плечи коромысла; 6 — весы; 7 — магнитная катушка



**Рис. 34.5. Дериватограмма боксита:**

ДТГ — дифференциальная кривая потери массы; ДТА — дифференциальная кривая нагревания; Т — температурная кривая нагревания; ТГ — кривая изменения массы; 1 — шкала температур; 2 — шкала потери массы; 3 — шкала времени

Кривые, полученные при осуществлении эксперимента, отражают природу зарегистрированных эффектов, причем как эндотермические, так и экзотермические эффекты связаны с двумя большими группами процессов: фазовыми превращениями и химическими реакциями. Первая группа процессов протекает без изменения химического состава соединений (или смесей соединений), а вторая — с изменением химического состава. В эти группы входят следующие основные процессы.

**Фазовые превращения:** плавление, кипение; возгонка и испарение; полиморфные превращения; укрупнение кристаллов; переход из аморфного состояния в кристаллическое, в частности расстекловывание; распад твердых растворов (старение сплавов).

**Химические реакции:** разложение (в частности, диссоциация, дегидратация); реакция соединения и обмена; восстановление и окисление; изомеризация; коллоидно-химические процессы (переходы: взвесь — гель; золь — гель).

Для идентификации физико-химического превращения большое значение имеет знак теплового эффекта. В зависимости от эндо- (–) или экзоэффекта (+), сопровождающего данный процесс, можно определить группу превращений в веществе.

При эндотермических процессах температура исследуемого образца падает ниже температуры эталона; для экзотермического процесса температура повышается (рис. 34.6).

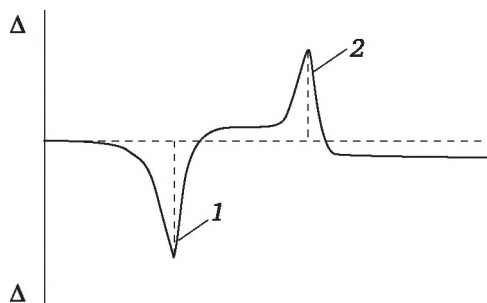


Рис. 34.6. Кривая ДТА с эндотермическим пиком (1) при  $T_1$  и экзотермическим пиком (2) при  $T_2$

Эндотермические эффекты на термограммах характеризуют следующие фазовые превращения и химические реакции: плавление с образованием жидкой фазы (так называемое конгруэнтное плавление); плавление с образованием жидкой и новой твердой фазы (инконгруэнтное плавление); кипение; испарение и возгонка; восстановление; разложение; разрушение кристаллической решетки; удаление летучих компонентов.

Экзотермические эффекты обусловлены такими реакциями и превращениями, как, например, переходы из неравновесных форм в равновесные (аморфное состояние — кристаллическое); реакции соединения твердых фаз; окисление.

Многие термические превращения сопровождаются изменением массы вещества. К таким процессам относят диссоциацию, дегидратацию, окисление. Некоторые изменения протекают без изменения массы, например образование новых фаз, полиморфные превращения. Отнесение изучаемого процесса к одной из вышеуказанных групп легко осуществить с помощью кривой ТГ. Кроме того, по кривой ТГ часто удается установить и природу процесса. Так, дегидратация, диссоциация и выделение летучих компонентов сопровождаются потерей массы вещества, а окисление — увеличением. Таким образом, с помощью кривых ТГ, в сочетании с кривыми ДТА, можно надежно устанавливать характер исследуемого физико-химического превращения.

При комплексном анализе кривая ДТГ позволяет выявить слабые термические эффекты, связанные с потерей массы вещества, точно установить температуру начала и окончания ее потери и количественно интерпретировать все термические процессы, связанные с выделением летучих фаз. Кривая ДТГ значительно облегчает понимание и количественную интерпретацию кривой ТГ. Быстро следующие один за другим процессы, накладывающиеся на кривой ТГ, на ДТГ резко разделяются. Термические реакции, протекающие в пробе, при сравнении кривых ДТА и ДТГ можно одновременно интерпретировать по изменению массы. Поэтому основная область применения ДТА — качественная оценка образцов. Сначала этот метод применялся для идентификации металлов, сплавов минералов, глин, керамических материалов. В настоящее время его используют для идентификации аминокислот, белков, углеводов, полимеров, пищевых продуктов.

Количественную информацию в ДТА можно получить с помощью дифференциально-калориметрических измерений, используя для этого дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). Обычно в ДСК входит калориметр изотермического типа. При таком способе измерения различия теплопроводности, теплоемкости исследуемого образца и эталона и другие отклонения не имеют значения. На кривой ДСК пики имеют правильную форму, тогда как на кривой ДТА линейный участок кривой несколько искажается тепловыми явлениями, происходящими в образце. Сканирующий калориметр удобен для определения следов примесей в высокочистых органических соединениях по результатам наблюдения за понижением точки плавления. Изменение таких параметров твердых и жидких веществ, как температуры замерзания и кипения, давление пара растворов, положено в основу методов определения молекулярных масс и концентраций.

## 34.4. Термотитриметрия

Методом термометрического титрования изучают зависимость температуры анализируемой системы (обычно это раствор исследуемого вещества) от объема добавляемого титранта.

Для титрования используют автоматические бюретки, для измерения температуры — чувствительные термодатчики и термисторы, показания регистрируются с помощью самописца. В настоящее время используют автоматические термотитраторы. Температуру измеряют с точностью до  $0,0002\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; погрешность обычно составляет 1 %. Термометрическое титрование следует по возможности проводить в адиабатических условиях, т. е. в условиях, когда выделение теплоты происходит значительно быстрее, чем теплообмен с внешней средой за счет теплопередачи и излучения. Термометрические кривые в координатах «температура — объем титранта» похожи на кривые титрования в других титриметрических методах анализа. На рис. 34.7 приведена кривая термометрического титрования для экзотермического процесса.

Искривление в участке  $B''$  —  $C$  связано с неполнотой протекания реакции. Участок  $AB$  может быть горизонтальным или наклонным. Несмотря на применение сосуда Дьюара, практически нельзя полностью устранить изменение хода кривой на этом участке: кривая  $AB$  поднимается, если температура окружающей среды выше температуры анализируемого раствора, или немного опускается вследствие охлаждения за счет испарения. Испарение имеет значение прежде всего при работе с органическими растворителями. Наклон участка  $CD$  обусловлен отчасти той же причиной, что и участка  $AB$ , а также разностью температур титруемого раствора и титранта. Кривые термометрического титрования обрабатывают методом экстраполяции ( $\Delta V$  — определяемый объем титранта, см. рис. 34.7).

Для уменьшения погрешности титрования следует соблюдать ряд условий. Реакции должны протекать быстро. Концентрация анализируемого раствора должна быть не менее  $10^{-3}\text{ M}$ , поскольку при работе с разбавленными растворами выделяющейся теплоты недостаточно, чтобы вызвать большие изменения температуры.

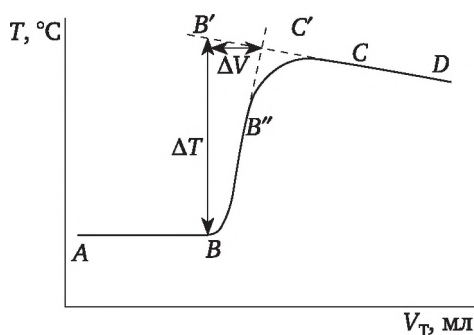


Рис. 34.7. Кривая термометрического титрования

Изменения объема при титровании должны быть небольшими, для этого применяют концентрированные растворы титранта. Важно, чтобы оба реагирующих раствора не сильно отличались по составу, так как посторонние вещества могут вызвать заметный тепловой эффект

при взаимодействии друг с другом либо при взаимодействии с растворителем.

Метод термотитриметрии может быть использован при проведении разных химических реакций (нейтрализации, ОВР, комплексообразования, осаждения). Различия энтальпий реакций  $\Delta H$  используют для анализа смеси веществ. Например,  $\Delta H$  реакции комплексона III с ионом кальция равна  $-23,8$  кДж/моль, с ионом магния  $\Delta H = +23$  кДж/моль. Резкое отличие значений  $\Delta H$  позволяет провести термометрическое определение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в смеси.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается сущность термического анализа?
2. По каким параметрам классифицируются методы термического анализа?
3. Какой принцип положен в основу термогравиметрии? Что выражает термогравиграмма?
4. Какие виды термогравиграмм используют в аналитической практике?
5. Каков принцип действия дериватографа? Изобразите схему этого прибора.
6. Для каких целей используют методы термического анализа в агрохимии и почвоведения?
7. Что такое термометрическое титрование? Изобразите общий вид кривой термотитриметрии.
8. При каких условиях можно проводить термотитриметрию многокомпонентных смесей?
9. О чем свидетельствует линейная зависимость температуры от времени нагревания при термическом анализе?
10. В чем сходство и различие методов ДТГ и ДТА? Изобразите схему кривой ДТА с эндотермическим эффектом.



## Глава 35

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

### 35.1. Общие понятия

**Масс-спектрометрический (МС)** метод анализа основан на ионизации молекул анализируемого вещества с последующим разделением образовавшихся ионов по величине отношения массы к заряду ( $m/Z$ ) и их определением.

В масс-спектрометрии существует три понятия массы (табл. 35.1).

*Номинальная молекулярная масса  $M_r$*  вычисляется с учетом номинальных атомных масс наиболее распространенных изотопов в природе.

*Точная молекулярная масса* вычисляется из значений точных атомных масс наиболее распространенных изотопов в природе, определенных по отношению к изотопу углерода  $^{12}\text{C}$ .

*Средняя молекулярная масса* вычисляется на основании элементного состава и средних атомных масс всех изотопов.

Таблица 35.1

Номинальная, точная и средняя массы некоторых элементов

Элемент	Изо-топы	Номиналь-ная масса изотопа	Относительная распространен-ность, %	Точная масса	Средняя масса
Водород	$^1\text{H}$	1	100	1,0078	1,008
	$^2\text{D}$	2	0,016	2,0141	
Углерод	$^{12}\text{C}$	12	100	12,0000	12,011
	$^{13}\text{C}$	13	1,08	13,0034	
Азот	$^{14}\text{N}$	14	100	14,0031	14,007
	$^{15}\text{N}$	15	0,38	15,0001	
Кислород	$^{16}\text{O}$	16	100	15,9949	15,999
	$^{17}\text{O}$	17	0,04	16,9991	
	$^{18}\text{O}$	18	0,20	17,9992	

Водород, углерод и азот относятся к группе элементов с пиком стабильного изотопа при отношении массы к заряду:  $m/Z = M + 1(A + 1)$ .

Кислород относится к группе элементов с пиком стабильного изотопа при отношении массы к заряду:  $m/Z = M + 2(A + 2)$ .

С понятиями средней, номинальной и точной молекулярных масс связано разрешение  $R$  масс-анализатора:

$$R = \frac{m}{\Delta m}, \quad (35.1)$$

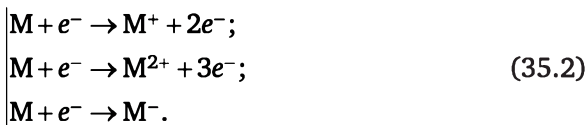
где  $m$  — номинальная масса;  $\Delta m$  — разность точных масс.

Различие между номинальной, средней и точной молекулярными массами веществ увеличивается с возрастанием числа атомов в молекуле. Для соединений с относительной молекулярной массой больше 1000 а. е. м. обычно определяют среднюю массу.

Масс-спектрометрия (МС) является одним из основных методов получения информации о массах ядер и атомов изотопов. Этот метод широко используют при исследовании структуры органических соединений, для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов. В сочетании с хроматографическими методами анализа масс-спектрометрия применяется в анализе объектов окружающей среды, лекарственных препаратов, в биологии. Первостепенное значение МС имеет для определения изотопного состава в исследованиях, где используются метки стабильных изотопов в биологии.

## 35.2. Техника эксперимента

Ионизацию атомов и молекул определяемого вещества осуществляют различными способами: бомбардировкой паров образца электронами средней энергии (электронный удар); вакуумной искрой; лазерным излучением; химической ионизацией и др. Для электронной бомбардировки применяют пучки электронов с энергией 50—100 эВ. Для получения потока электронов нагревают металлическую ленту. Образовавшиеся термоэлектроны ускоряют и пропускают через пары пробы по направлению к аноду, к которому приложено некоторое напряжение. При встрече электронов высокой энергии с молекулами вещества ( $M$ ) возможны реакции нескольких типов:



В результате первых двух реакций образуются положительно заряженные ионы с одинаковой массой, но с разными зарядами; в третьем случае электрон присоединяется к молекуле, и образуется отрицательно заряженный молекулярный ион. Чаще осуществляют иониза-

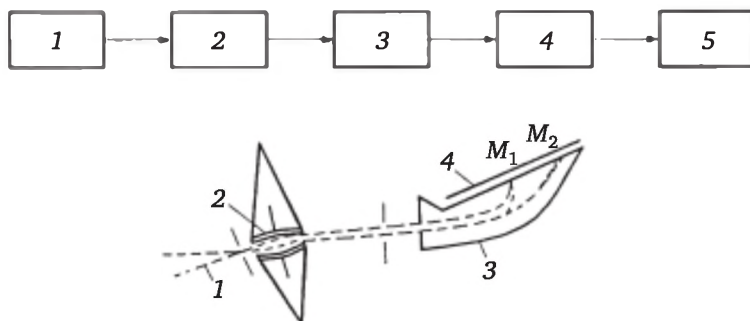
цию с отщеплением одного электрона. Полученные таким образом положительно заряженные ионы ускоряют в электрическом поле с разностью потенциалов 1—100 кВ. Кинетическая энергия ионов  $E$  определяется ускоряющим потенциалом  $V$ :

$$E = zeV, \quad (35.3)$$

где  $z$  — заряд иона;  $e$  — элементарный заряд ( $1,60219 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Полученный поток ионов направляют в масс-анализатор.

Масс-спектрометрический анализ проводится в условиях высокого вакуума в камере ионизации, масс-анализаторе и детекторе ионов (рис. 35.1).



**Рис. 35.1. Принципиальная схема масс-спектрометра:**

*a* — обычный; *б* — с двойной фокусировкой; 1 — ввод пробы; 2 — ионизация; 3 — масс-анализатор; 4 — детектор;  $M_1$  и  $M_2$  — точки фокусировки ионов различной массы; 5 — обработка данных

Масса пробы обычно составляет 0,01—1 мг. Легко кипящие жидкости и летучие твердые вещества предварительно испаряют в баллон, из которого через тонкий капилляр подают пар в блок ионизации. Труднолетучие вещества вводят непосредственно в камеры ионизации и чаще всего применяют для их ионизации искровой разряд.

В приборах с двойной фокусировкой разделение ионов по массам достигается комбинированным воздействием электрического и магнитного полей: в электрическом поле происходит разделение ионов по энергии, а в магнитном — по массам.

Самым распространенным масс-спектрометром является квадрупольный (рис. 35.2).

Ионы вытягиваются из блока ионизации электрическим полем и попадают в квадрупольный фильтр масс, где происходит их разделение. Квадрупольный фильтр представляет собой устройство, состоящее из четырех стержней из нержавеющей стали, расположенных строго параллельно, к которым одновременно приложено постоянное и переменное высокочастотное напряжение. Между стержнями создается поле с гиперболическим распределением потенциала. При

фиксированных значениях частоты  $\nu$  и амплитуды  $U$  переменного поля через анализатор проходят ионы с определенным значением отношения  $m/Z$ .

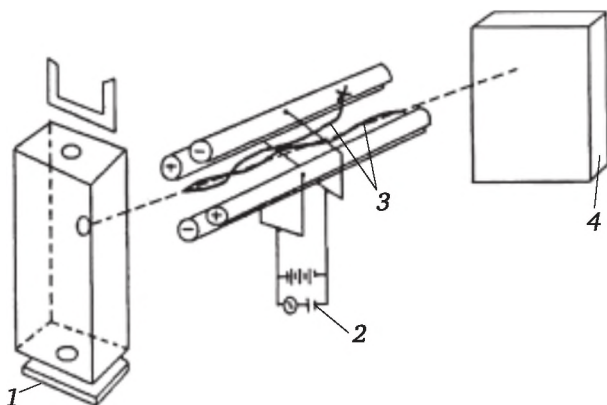


Рис. 35.2. Квадрупольный масс-спектрометр:

1 — блок ионизации; 2 — источник постоянного и переменного напряжения;  
3 — квадрупольный фильтр масс; 4 — детектор

Ионы с разной массой регистрируются при различных значениях частоты (или амплитуды) переменного поля, в результате чего формируется масс-спектр (рис. 35.3).

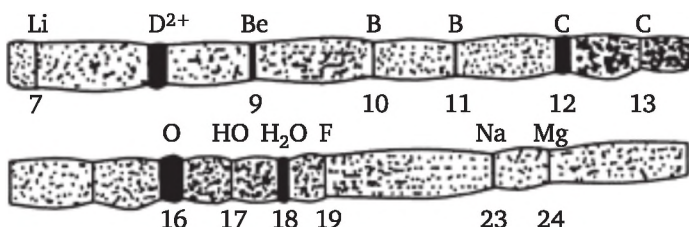


Рис. 35.3. Масс-спектрограмма легких элементов  
(под спектрами приведены номинальные массы)

При качественном анализе после проявления фотопластинок находят линии, соответствующие определенным ионам.

Одной из разновидностей квадрупольного масс-анализатора является «ионная ловушка», называемая иногда пространственным квадруполем. Особенностью ее является совмещение области ионизации и анализа. После ионизации электронным ударом определяемых молекул образующиеся ионы, имеющие значение  $m/Z$  больше некоторого заданного, удерживаются в электронной ловушке полем квадрупольного поля (рис. 35.4).

Это поле формируется за счет приложения радиочастотного напряжения между кольцевым и торцевым электродами. Рост амплитуды поля приводит к тому, что ионы, в порядке увеличения их отношения  $m/Z$ , быстро покидают область удерживания и достигают детектора (электронного умножителя).

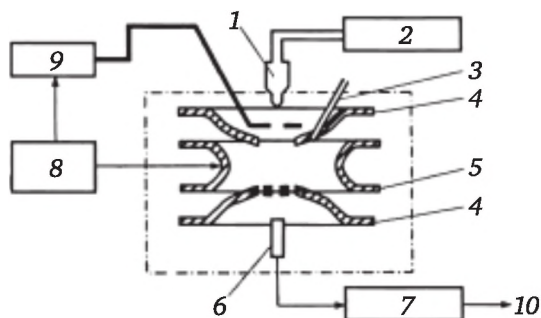
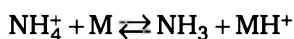


Рис. 35.4. Схема анализатора «ионной ловушки»:

1 — катод; 2 — источник питания катода; 3 — вход пробы; 4 — торцевые электроды; 5 — кольцевой электрод; 6 — электронный умножитель (детектор); 7 — электрометр; 8 — управление сканированием масс-спектра; 9 — управление током накала катода; 10 — выходной сигнал

**Химическая ионизация (ХИ)** относится к мягким методам ионизации, ее осуществляют в ионных источниках при относительно высоком давлении (0,1—100 Па). Высокое давление приводит к более частым межмолекулярным и ион-молекулярным столкновениям в источнике, в результате чего между источниками реагентного газа и молекулами анализируемого образца происходят химические реакции. Ионы реагентного газа образуются в результате электронного удара и последующих ион-молекулярных реакций. Например, в случае аммиака, используемого в качестве реагентного газа, образуются ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $(\text{NH}_3) \cdot \text{NH}_4^+$  при отношении  $m/Z$  18 и 35. Эти ионы содержат четное число электронов и могут рассматриваться как протонированные молекулы. Они могут вступать с молекулами изучаемого вещества  $M$  в **ион-молекулярные реакции**:



В результате реакций переноса протона образуется протонированный молекулярный ион, обычно обладающий меньшей внутренней энергией и, следовательно, менее подверженный фрагментации, чем молекулярный ион, образовавшийся при электронном ударе. Номинальное значение  $m/Z$  этого иона соответствует  $M_r + 1$ .

### 35.3. Хромато-масс-спектрометрия

В количественном анализе в большинстве случаев масс-спектрометрию используют в сочетании с хроматографическими методами (хромато-масс-спектрометрия). Особенно широко используется сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС). Этот метод используют во многих областях аналитической химии. За последние десять лет в массовом масштабе стал доступен метод, сочетающий жид-

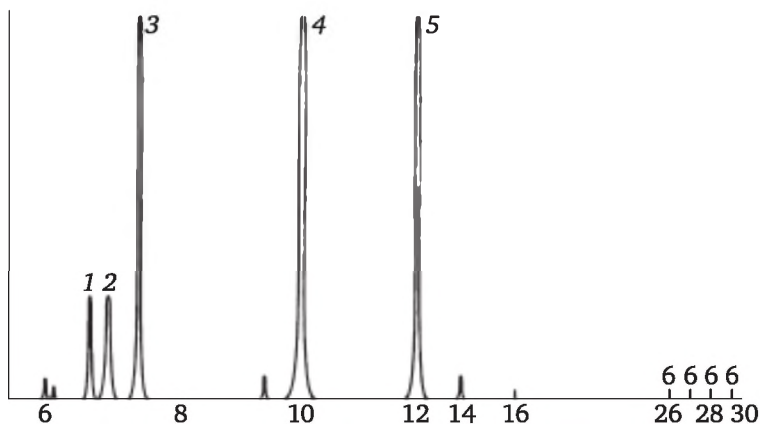
костную хроматографию и масс-спектрометрию (ЖХ-МС). Разработка ЖХ-МС и способов ионизации в этом методе произвели революцию в масс-спектрометрии и областях ее применения. В этом случае масс-спектрометр работает в режиме полного сканирования или, гораздо чаще, в режиме *селективного сканирования ионов*. Очевидно, что преимущества селективного сканирования ионов заключаются в увеличении отношения сигнал/шум из-за большего времени накопления данных для интересующих ионов. Однако селективное сканирование ионов также означает и уменьшение объема информации, получаемой из масс-спектра. В связи с этим чаще проводят измерения в режиме полного сканирования. Хорошим компромиссом является определение нескольких специфичных ионов для каждого компонента при использовании селективного сканирования ионов. В этом случае определяемое соединение считается найденным только тогда, когда относительные интенсивности выбираемых пиков находятся в заданных пределах, а выбираемые пики имеют максимальную интенсивность в заданном окне времени. Если в количественном анализе используют методы мягкой ионизации, как, например, в случае сочетания масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии, то необходимо применять тандемную МС. В тандемной масс-спектроскопии имеется два масс-анализатора: один — для регистрации ионов, образовавшихся в ионном источнике, другой — для анализа дочерних ионов, образовавшихся в результате столкновений. Селективный мониторинг реакции при помощи тандемной масс-спектрометрии обеспечивает более высокую надежность определения.

Количественный анализ в масс-спектрометрии проводят методом *внутреннего стандарта*, чтобы учесть погрешности не только на стадии пробоподготовки, но и погрешности за счет выхода ионизации. В масс-спектрометрии можно выделить почти идеальный внутренний стандарт сравнения. Так как такой образец должен отсутствовать в исследуемом веществе и иметь физико-химические свойства, близкие к интересующему нас соединению, чаще всего выбирают вещества с изотопной меткой, как наиболее удовлетворяющие данным требованиям. Масс-спектрометрия позволяет различить естественные и меченые соединения. В методе ГХ-МС анализе меченый внутренний стандарт обычно имеет несколько меньшее время удерживания, чем определяемый компонент. В хромато-масс-спектрометрии достигнут предел обнаружения порядка 1 пг ( $10^{-12}$  г).

В некоторых случаях хромато-масс-спектрометрия является единственно возможным методом определения. В первую очередь это относится к группе особо опасных токсикантов — полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД, *n* — число атомов хлора в молекуле) и дибензофуранов (ПХДФ). Основным источником поступления ПХДД и ПХДФ в окружающую среду являются химические и металлургические производства, установки для сжигания бытовых и промышленных отходов. Эти супертоксиканты и, в частности, наиболее токсичный



из них 2,3,7,8-тетрахлор-*p*-дибензодиоксин необходимо определять на уровне  $10^{-10}$  % и ниже. С другой стороны, существует 22 изомерных тетрахлорпроизводных ПХДД, среди которых, например, нужно выделить, идентифицировать и уметь определить только одно соединение. Сочетание таких двух сложных задач в состоянии разрешить только хромато-масс-спектрометрический метод. Наиболее надежные методы количественного содержания ПХДД и ПХДФ основаны на сочетании капиллярной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения с применением изотопно-меченых стандартов. В случае использования масс-спектрометров низкого разрешения (квадрупольный масс-анализатор, «ионная ловушка» и др.) целесообразно обращать особое внимание на пробоподготовку и концентрирование.



**Рис. 35.5. Хромато-масс-спектрометрический анализ пробы речной воды:**  
1 — формальдегид; 2 — дихлорметан; 3 — сероуглерод; 4 — бромхлорметан; 5 — фторбензол (внутренний стандарт); 6 —  $C_4$ -бензолы (содержащие четыре атома углерода в боковой цепи)

Сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии дает огромную информацию, которая требует компьютерной обработки данных. Компьютерные программы в хромато-масс-спектрометрии предназначены для выделения, хранения и анализа большого числа экспериментальных данных, а также сопоставления масс-спектра определяемого компонента смеси с масс-спектрами справочного каталога. Преимуществами хромато-масс-спектрометрического метода являются высокая селективность определения отдельных соединений или отдельных классов соединений в сложной смеси (рис. 35.5) и низкие пределы их обнаружения (до  $10^{-12}$ — $10^{-10}$  г).

Распространенность хромато-масс-спектрометрии во многом обеспечена мощностью современных компьютерных систем, используемых для управления приборами, сбора и обработки огромного количества данных, получающихся при хроматографическом анализе с масс-спектрометрическим детектированием.

Масс-спектрометрически можно определить 50—60 элементов за один эксперимент. Взаимное влияние элементов мало, что делает метод очень селективным. Малый расход пробы позволяет изучать распределение примесей в твердых веществах, т. е. производить локальный и послойный анализ.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. На каком физическом явлении основан масс-спектрометрический анализ?
2. Какие существуют способы ионизации атомов и молекул?
3. Какие понятия массы используют в масс-спектрометрии?
4. Каков принцип действия масс-спектрометра? Что означает двойная фокусировка?
5. Изобразите схему масс-спектрометра с двойной фокусировкой.
6. В чем заключается сущность химической ионизации?
7. Каковы преимущества хромато-масс-спектрометрии?
8. Определение каких загрязняющих веществ возможно только методом хромато-масс-спектрометрии?
9. В каких областях аналитической химии наиболее широко используется масс-спектрометрия?

## Глава 36

# РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 36.1. Основные понятия рефрактометрического метода

В основе рефрактометрического метода лежит зависимость показателя преломления света от концентрации вещества. При переходе света из одной среды в другую наблюдается частичное отражение от поверхности и преломление направления луча света при переходе из одной среды в другую (рис. 36.1).

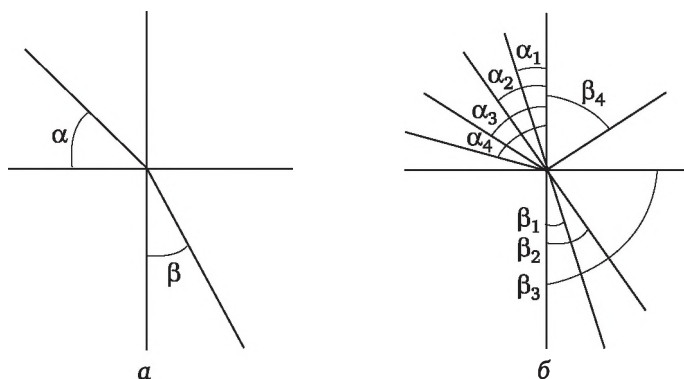


Рис. 36.1. Преломление света (а) и полное внутреннее отражение (б)

Угол  $\beta$  называется углом преломления и связан с углом падения света  $\alpha$  соотношением:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n, \quad (36.1)$$

где  $n$  — показатель преломления.

Физический смысл показателя преломления: отношение скорости света в первой среде к скорости его во второй.

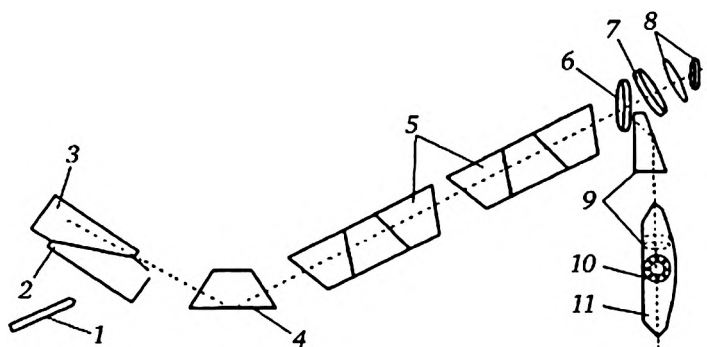
Среда, обладающая большим показателем преломления, называется *оптически более плотной*. В практике измеряют показатель преломления относительно воздуха ( $n_{\text{возд}} = 1,003$ ).

По мере увеличения угла падения все большая доля света отражается от границ раздела сред. Угол падения  $\alpha_{\text{пр}}$ , начиная с которого вся световая энергия отражается от границы раздела, называется предельным углом полного внутреннего отражения. Он связан с показателем преломления отношением:

$$\sin \alpha = \frac{1}{n}. \quad (36.2)$$

Показатель преломления зависит от ряда факторов: природы вещества, длины волны падающего света, температуры. В связи с этим в обозначение найденного показателя преломления вводят значения длины волны света, при которой велось измерение, и температуры ( $n_{\lambda}^T$ ). С увеличением длины волны света показатель преломления уменьшается. При точных измерениях анализ ведут в монохроматическом свете. Рефрактометрия широко используется в анализе плодов, овощей на содержание сахарозы; молочных продуктов на содержание жиров, белков и других веществ. Основным прибором для определения показателя преломления является рефрактометр. На рис. 36.2 изображена схема рефрактометра типа Аббе, где используется освещение белым светом.

Луч света от зеркала 1 падает на призмы 2, 3, состоящие из двух половинок, между которыми находится исследуемая жидкость. Поворотом призмы достигается полное внутреннее отражение света от поверхности анализируемого вещества. В этот момент в окуляре прибора наблюдается появление резкой границы света и тени. Показатель преломления света при этом отсчитывают по шкале. Наряду с показателем преломления в большинстве приборов есть шкала процентного содержания вещества (например, сахара).



**Рис. 36.2. Оптическая схема рефрактометра:**

- 1 — зеркало; 2 — рефрактометрическая призма; 3 — осветительная призма;  
4 — управляющая призма; 5 — призмы Амичи; 6 — объектив; 7 — диафрагма;  
8 — окуляр; 9 — система отсчета; 10 — осветительная система; 11 — плитка со шкалой

## 36.2. Основные понятия поляриметрии

Поляриметрический метод анализа основан на измерении угла вращения плоскости поляризованного света оптически активными веществами. Оптической активностью обладают молекулы веществ, не имеющие ни одного элемента симметрии. Оптическая активность — способность веществ пропускать световые колебания только одного направления. Это свойство обусловлено двумя факторами: особенностями кристаллической решетки и особенностями строения молекул. В первом случае оптическая активность теряется при разрушении кристалла, а во втором случае оптическая активность проявляется только в растворенном или газообразном состоянии. К этой категории относятся, в основном, органические вещества, имеющие асимметричный атом углерода в молекуле.

Свет, прошедший через оптически активное вещество, называется поляризованным, а направление колебаний в нем — плоскостью поляризации (рис. 36.3).

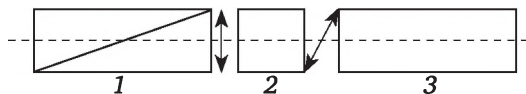


Рис. 36.3. Схема поляриметрического исследования:  
1 — поляризатор; 2 — анализируемый раствор; 3 — анализатор

Оптически активные вещества по-разному поворачивают плоскость поляризованного света. Угол поворота  $\alpha$  называют углом вращения плоскости поляризации, единица — градус:

$$\alpha = \frac{180}{\lambda} (n_L - n_R), \quad (36.3)$$

где  $\lambda$  — длина волны используемого света;  $n_L$  и  $n_R$  — показатели преломления левого и правого циркулярно поляризованных лучей.

Если среда поворачивает плоскость поляризации вправо, то она называется правовращающей (+), если влево — левовращающей (–). Более удобно пользоваться величиной угла удельного вращения  $[\alpha_m]_\lambda^T$ . Удельное вращение — угол поворота плоскости поляризации раствором оптически активного вещества концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> при длине оптического пути 1 дм, единица — градус · дм<sup>2</sup> · г<sup>–1</sup>.

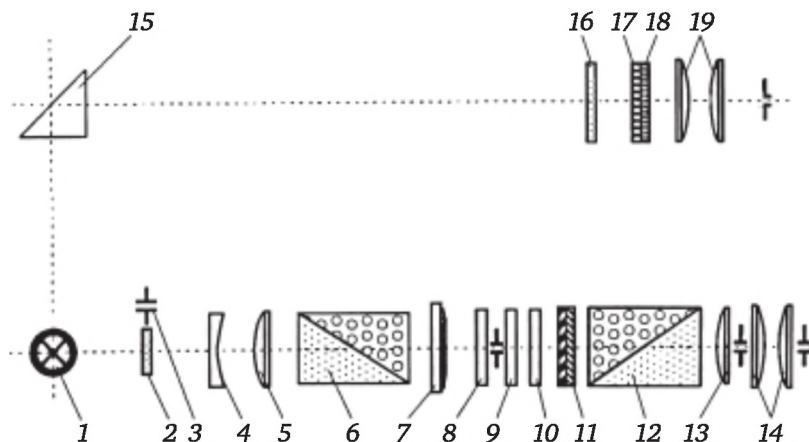
Удельное вращение зависит от природы вещества, длины волны, температуры. У веществ, проявляющих оптическую активность в растворе, удельное вращение зависит еще и от концентрации.

В этом случае угол удельного оптического вращения связан с концентрацией вещества соотношением:

$$[\alpha_m]_\lambda^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}, \quad (36.4)$$

где  $\alpha$  — угол оптического вращения, градус;  $l$  — длина оптического пути, см;  $c$  — концентрация раствора, г/дм<sup>3</sup>.

Поляризметрические исследования ведут с помощью приборов поляриметров. Основной частью любого поляриметра являются источник поляризованного света (поляризатор) и прибор для изучения поляризованных лучей — анализатор (рис. 36.4).



**Рис. 36.4. Оптическая схема поляриметра-сахариметра:**

- 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — диафрагма; 4, 5 — конденсор;  
6 — поляризатор; 7 — полутеневая пластина; 8, 9 — защитное стекло;  
10 — подвижный кварцевый клин; 11 — неподвижный контрклин;  
12 — анализатор; 13 — объектив; 14 — окуляр; 15 — отражательная призма;  
16 — светофильтр; 17 — шкала; 18 — нониус; 19 — лупа

В качестве поляризаторов и анализаторов используют специальные пластинки оптически активных веществ. Оптическая схема поляриметра-сахариметра представлена на рис. 36.4.

### 36.3. Правила работы на ручном рефрактометре RR-11

**Установка на «нуль»** (рис. 36.5). Поверхность измерительной 2 и освещающей 1 призм протирают спиртом, затем сухой салфеткой (или фильтровальной бумагой) осушают поверхность.

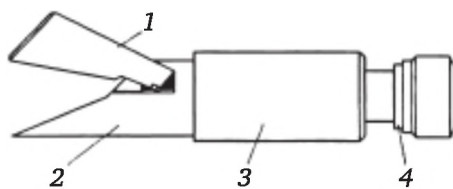
На поверхность измерительной призмы наносят пипеткой 2—3 капли дистиллированной воды таким образом, чтобы смочить равномерно всю поверхность призмы.

Закрывают освещающую призму, охватывая двумя пальцами кожухи измерительной и освещающей призм.

Рефрактометр располагают в направлении наибольшего света и наблюдают в окуляр поле зрения. Рефрактометр должен указывать 0 %: измерительным указателем является граница темного и светлого полей. Если ограничительная линия не совпадает с нулевой отметкой,



следует произвести регулировку (регулировочный винт находится па корпусе рефрактометра возле кожуха измерительной призмы). Резкости изображения измерительной шкалы добиваются вращением оправы окуляра.



**Рис. 36.5. Внешний вид ручного рефрактометра RR-11:**

1 — освещающая призма в оправе; 2 — измерительная призма в оправе;  
3 — люнет; 4 — оправка окуляра

**Проведение измерений.** Поверхность измерительной и освещающей призм осушают фильтровальной бумагой. Наносят на поверхность измерительной призмы 2—3 капли исследуемого раствора, добиваясь равномерного смачивания поверхности призмы.

Закрывают освещающую призму, охватив кожухи призм двумя пальцами, располагают рефрактометр в направлении наибольшего света и наблюдают в окуляр поля зрения. Содержание сахара в исследуемой пробе отсчитывается в процентах непосредственно на измерительной шкале рефрактометра (граница темного и светлого полей).

По окончании измерений призмы тщательно протирают влажной салфеткой, затем осушают их фильтровальной бумагой.

Рефрактометр RR-11 позволяет определить концентрацию сахара в растворах до 35 %.

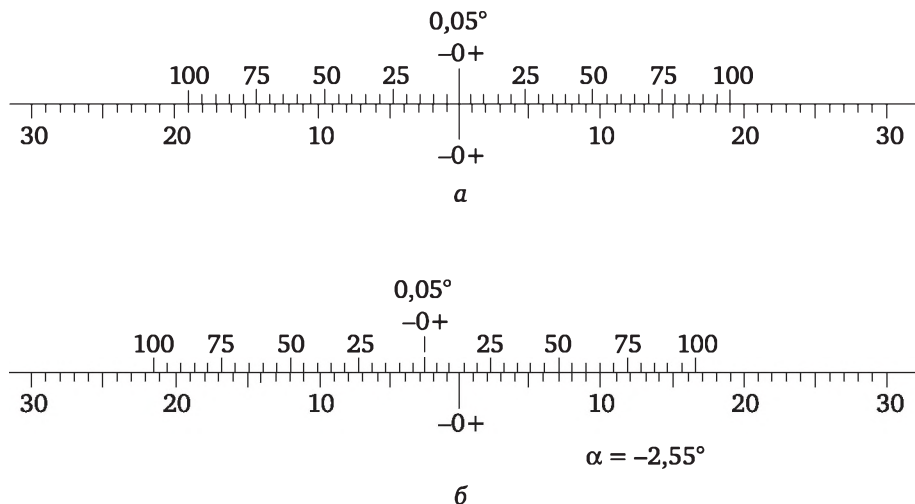
Рефрактометр RR-11 удобно использовать в полевых условиях. В наборе имеются пробоотборник и соковыжималка.

## **36.4. Правила работы на поляриметре-сахариметре СУ-4**

**Настройка прибора** (рис. 36.6). Прибор должен быть установлен на столе в таком положении, чтобы наблюдатель находился спиной к окну. Поляриметр включается в сеть только через понижающий трансформатор.

**Установка прибора на «ноль».** Для этого при отсутствии поляризационной трубки в камере вращением рукоятки добиваются полной однородности обеих половинок поля зрения в нижнем тубусе. При этом нулевое деление шкалы должно быть совмещено с нулевым делением нониуса в верхнем тубусе. В противном случае совмещения добиваются с помощью регулировочного винта.

Вращением объектива достигают четкого разграничения обеих половинок поля зрения (появляется черта разграничения).



**Рис. 36.6. Установка нуля (а) и отсчет показаний (б) на шкале поляриметра (верхняя часть шкалы — нониус)**

**Проведение измерений.** Поляриметрическую трубку ополаскивают исследуемым раствором, заполняют им трубку и закрывают покровным стеклом так, чтобы в трубке не осталось пузырьков воздуха, затем прижимают стекло. Трубку тщательно вытирают снаружи, осушают покровные стекла, помещают трубку в камеру прибора и, вращая ее, находят такое положение трубки, при котором поле зрения четко делится на равные половинки. При этом половинки поля зрения освещены неоднородно.

**Отсчет показаний.** Ручкой клинового компенсатора приводят обе половинки ноля зрения к однородности. В верхнем тубусе производят отсчет показаний угла вращения плоскости поляризованного света с точностью до 0,01 градуса: целые деления по нижней шкале до «0» нониуса, дробные по нониусу, деление которого совпадает с делением шкалы (рис. 36.6.).

## 36.5. Лабораторные работы

### Работа 36.5.1. Определение содержания сахара в растительных образцах на рефрактометре RR-11

**1. Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить физико-химические процессы, приводящие к формированию аналитического сигнала в рефрактометрии. Освоить рефрактометрический метод анализа.

Определить содержание сахара в исследуемых образцах (сок, яблоко, морковь и т. п.).

Провести математическую обработку результатов анализа.

1.2. *Сущность метода.* Определение содержания сахара в соках, плодах, овощах основано на зависимости показателя преломления от концентрации сахара в исследуемой пробе.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* рефрактометр RR-11; химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>; пипетка; сок фруктовый (или яблоко, морковь), 23 см<sup>3</sup>; вода дистиллированная; салфетка или фильтровальная бумага; воронка.

2. **Подготовка к выполнению эксперимента.** 2.1. *Подготовка рефрактометра к работе.* Изучают правила измерений на рефрактометре RR-11 (см. рис. 36.5) и настраивают рефрактометр на «нуль».

2.2. *Подготовка исследуемого образца к анализу.* Для получения сока (из яблока, моркови, свеклы) используют проботборник, сверло и соковыжималку, прилагаемые к рефрактометру, и готовят ~10 см<sup>3</sup> сока.

2.3. *Составление таблицы для записи данных.*

**Содержание сахара в соке**

Номер проб	Содержание сахара $x_i$ , %	Математическая обработка результатов анализа					
		$\bar{x}$	$d_i$	$d_{cp}$	$S_i$	$S_x$	$S_r$
1.							
...							
...							
10.							

3. **Выполнение анализа.** Осушают призмы кусочками фильтровальной бумаги и наносят на поверхность нижней призмы 2—3 капли исследуемого сока. Проводят измерения согласно правилам работы на рефрактометре. Значения процентного содержания сахара в соке заносят в таблицу. Измерения повторяют 10 раз.

4. **Обработка результатов анализа.** Результаты измерений обрабатывают методами математической статистики (см. книгу 1, гл. 1).

5. **Выводы.** По окончании обработки результатов анализа делают выводы о выполнении поставленных задач. Указывают основные характеристики рефрактометрического метода анализа (степень трудоемкости, точность метода, воспроизводимость, чувствительность).

### **Работа 36.5.2. Поляриметрическое определение содержания сахарозы (глюкозы) в исследуемом растворе**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Изучить физико-химические процессы, приводящие к формированию аналитического сигнала в поляриметрии. Освоить поляриметрический метод анализа, приобрести навыки работы на поляриметрическом сахариметре.

Определить содержание сахарозы (глюкозы) в исследуемом растворе.

1.2. *Сущность метода.* Поляриметрический метод определения сахара в растворе основан на пропорциональной зависимости между углом вращения поляризованного света и концентрацией сахара в растворе.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* поляриметр СУ-4; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 6 шт.; бюретка вместимостью 50 см<sup>3</sup>; сахароза, 20 %-ный раствор (или глюкоза).

2. **Подготовка к выполнению эксперимента.** 2.1. *Приготовление серии стандартных растворов сахарозы.*

В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят из бюретки 20 %-ный раствор сахарозы: в 1-ю колбу 50 см<sup>3</sup>, во 2-ю — 37,5 см<sup>3</sup>, в 3-ю — 25 см<sup>3</sup>, в 4-ю — 12,5 см<sup>3</sup>, в 5-ю — 6,25 см<sup>3</sup>. Объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

2.2. *Подготовка поляриметра к работе, установка на «0».* Изучают правила работы с поляриметром, настраивают прибор на «нуль».

2.3. *Составление таблицы для записи данных.*

**Результаты измерений угла вращения стандартных растворов**

№ п/п	Исследуемый раствор	ω(сахар), %	Угол вращения, α		
			1	2	среднее
1	Серия стандартных растворов	20			
2		15			
3		10			
4		5			
5		2,5			

2.4. *Расчет концентрации стандартных растворов:*

$$\omega_{\text{ст}} = \frac{V_{\text{исх}} \cdot \omega_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}},$$

где  $\omega_{\text{исх}}$  — исходная концентрация сахарозы, 20 %;  $V_{\text{исх}}$  — объем 20 %-ного раствора сахарозы, взятого для приготовления стандартного раствора, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{общ}}$  — общий объем стандартного раствора, 50 см<sup>3</sup>.

3. **Выполнение анализа.** 3.1. *Измерение угла вращения стандартных растворов.* Поляриметрическую трубку ополаскивают раствором сахарозы (первый раствор), заполняют им трубку и закрывают покровным стеклом так, чтобы в трубке не осталось пузырьков воздуха, затем прижимают стекло. Трубку тщательно вытирают снаружи, осушают покровные стекла, помещают трубку в поляриметр. Доводят поле зрения к полной однородности в полутеневом режиме.

Для каждого раствора проводят 2—3 измерения и результаты заносят в таблицу.

3.2. *Измерение угла вращения исследуемого раствора.* Получают у преподавателя исследуемый раствор, доводят его объем в колбе дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>, перемешивают. Измеряют угол вращения 2—3 раза, данные заносят в таблицу. Поляриметр выключают из сети, трубки тщательно вымывают и осушают.

4. **Обработка результатов анализа.** 4.1. *Построение градуировочного графика:*  $\alpha = f(c)$ . По данным измерения угла оптического вращения для стандартных растворов сахара (или глюкозы) строят градуировочный график: по оси абсцисс — концентрация сахара, %; по оси ординат — среднее значение угла вращения.

4.2. *Определение концентрации сахара исследуемого раствора.* Пользуясь градуировочным графиком, по среднему значению угла вращения исследуемого раствора находят концентрацию сахара в нем.

4.3. *Расчет абсолютной и относительной погрешности определения концентрации сахара в исследуемом растворе.*

5. **Выводы.** Выполнив измерения, расчеты и оформив работу, делают вывод о выполнении поставленных задач. Указывают основные характеристики поляриметрического метода анализа (воспроизводимость, точность, чувствительность, трудоемкость).

### **Работа 36.5.3. Поляриметрическое определение содержания сахара в растительных образцах**

1. **Задачи работы и средства для ее выполнения.** 1.1. *Задачи работы.* Освоить метод поляриметрического определения содержания сахара.

Определить содержание сахара в растительном образце с помощью поляриметра-сахариметра.

Провести математическую обработку результатов анализа.

1.2. *Сущность метода.* Определение содержания сахара в плодах и овощах основано на измерении угла вращения поляризованного света. По величине угла вращения определяют содержание сахара.

1.3. *Оборудование, посуда и реагенты:* поляриметр-сахариметр; сок (свекла, яблоко и т. п.); колба коническая вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 2 шт.; воронка; ацетат свинца, 10 %-ный раствор; сульфат натрия, 10 %-ный раствор; водяная баня; ступка; фильтр «синяя лента».

2. **Подготовка к выполнению анализа.** 2.1. *Приготовление вытяжки из растительных образцов.* Навеску в 5 г исследуемого образца тщательно растирают в ступке. Приливают 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают и переносят в колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, ополаскивают 2—3 раза ступку водой общим объемом не более 30 см<sup>3</sup>.

Колбу с образцом нагревают на водяной бане при температуре 40—45 °С в течение 1 ч, перемешивая через каждые 10—15 мин. Содержимое колбы фильтруют через бумажный складчатый фильтр, промывая фильтр и колбу 2—3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, общим объемом не более 20 см<sup>3</sup>. К фильтрату при-

бавляют 10—15 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора ацетата свинца для выделения растворимых белков в виде осадка. Раствор фильтруют, фильтр промывают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

К фильтрату прибавляют 10—15 см<sup>3</sup> 10 %-ного сульфата натрия для выделения избытка свинца в осадок. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, промывают фильтр дистиллированной водой (не более 5 см<sup>3</sup>) и доводят объем раствора в колбе до метки водой.

2.2. *Подготовка поляриметра к работе.* Изучают прибор и настраивают его на «нуль».

3. **Выполнение анализа.** В поляриметрическую трубку переносят испытуемый раствор, предварительно ополоснув ее этим раствором. Закрывают покровным стеклом, тщательно высушивают снаружи трубку и помещают в камеру прибора.

Добившись однородности обеих половинок поля зрения, проводят отсчет показаний. Измерения повторяют 5 раз. Данные заносят в таблицу.

Таблица 1

**Данные определения содержания сахара в растительных образцах**

№ п/п	Объект исследования	Объем раствора	Длина трубки <i>l</i> , дм	Угол вращения, $\alpha$		
				1	2	среднее
1						
2						
3						
4						
5						

4. **Обработка результатов анализа.** Полученные значения угла вращения плоскости поляризованного света обрабатывают статистическими методами.

Находят концентрацию сахара в растительном образце (или соке) по уравнению (36.4), учитывая, что удельное вращение сахарозы равно +66,5 град · дм<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>.

5. **Выводы.** Оформив работу, делают вывод о выполнении поставленных задач. Характеризуют поляриметрический метод анализа (чувствительность, воспроизводимость, точность, правильность, трудоемкость).

## Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается сущность рефрактометрии?
2. Что такое предельный угол полного внутреннего отражения?
3. Какие факторы влияют на величину показателя преломления?
4. Опишите принцип действия рефрактометра.
5. В чем заключается сущность поляриметрии?



6. Какие вещества обладают оптической активностью?
7. Какая зависимость существует между углом удельного вращения и концентрацией вещества?
8. Опишите принцип действия поляриметра.
9. Какова область применения рефрактометрии и поляриметрии в сельскохозяйственном анализе?
10. При поляризметрических измерениях получены следующие данные (вещество — сахароза):

$\lambda$ , нм	400	450	500	589
$\alpha$	+149,9	+122,2	+99,8	+66,8

Постройте график  $\alpha = f(\lambda)$  и сделайте вывод о влиянии длины волны падающего света на угол вращения.

## Глава 37

# РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 37.1. Понятия и термины

К радиоспектроскопическим методам анализа относятся *спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*.

Метод ЭПР основан на использовании явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле. Электронный парамагнитный резонанс был открыт в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским, который установил, что явление ЭПР обусловлено магнитными свойствами электрона. В настоящее время ЭПР — один из важнейших методов исследования неорганической и координационной химии.

Сущность метода ЯМР заключается в резонансном поглощении веществом электромагнитных волн радиочастотного диапазона, обусловленном ядерным магнетизмом. Ядерный магнетизм обусловлен спинами протонов ( $I$  — спин протона), входящих в состав ядра, и распределением положительного заряда по ядру. В этом отличие ядерно-магнитного резонанса от электронного парамагнитного резонанса.

Ядерно-магнитный резонанс был открыт американскими физиками. В 1945 г. Э. Перселл и Ф. Блох независимо друг от друга осуществили впервые наблюдение ЯМР соответственно в твердом парафине и жидкой воде. В 1952 г. за это открытие и развитие новых методов точных ядерных магнитных измерений они были удостоены Нобелевской премии.

Метод ЯМР используется для идентификации органических соединений, количественного определения их в сложных смесях, в целях структурного анализа.

Способность взаимодействовать с внешним магнитным полем характерна для всех веществ, поскольку движение заряженных частиц, составляющих атом, так же создает магнитное поле. Количественной мерой внешнего магнитного поля служит напряженность  $H$ , А/м.

В атомах и молекулах каждый электрон в процессе своего орбитального и спинового (вокруг своей оси) движения создает магнитное поле, характеризующееся магнитным моментом. У двух электронов, находящихся на одной орбитали  $\left[ \downarrow \uparrow \right]$ , эти моменты скомпенсированы. Поэтому

атомы и молекулы, не имеющие неспаренных электронов, не обладают собственным магнитным моментом. Такие атомы и молекулы, попадая во внешнее магнитное поле, выталкиваются из него. Этот вид взаимодействия вещества с магнитным полем называется *диамагнетизмом*.

Атомы и молекулы, имеющие неспаренные электроны  $\uparrow$ , обладают собственными магнитными моментами и взаимодействуют с внешним магнитным полем — возникает намагниченность. Такое явление называется *парамагнетизмом*. С увеличением напряженности внешнего магнитного поля намагниченность вещества возрастает. Например, атом водорода имеет один электрон:  ${}^1_1\text{H}1s\uparrow$ . При помещении его в магнитное поле проекция спина  $s$  на направление магнитного поля может принимать два значения:  $-1/2$  (по направлению поля) и  $+1/2$  (против направления поля). У электрона в магнитном поле появятся два энергетических уровня — произойдет «расщепление» исходного уровня  $E_0$  на  $E_1$  и  $E_2$  (рис. 37.1).

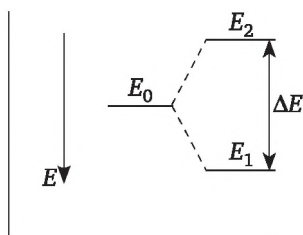


Рис. 37.1. Расщепление электронного уровня  $E_0$  во внешнем магнитном поле

Электроны уровня  $E_1$  будут резонансно поглощать энергию  $h\nu$  и переходить на уровень  $E_2$  — возникает спектр ЭПР. Условием резонанса является разность энергии  $\Delta E$ , которая зависит от напряженности магнитного поля:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g \cdot \mu_B \cdot H, \quad (37.1)$$

где  $g$  — фактор спектроскопического расщепления;  $\mu_B$  — магнетон Бора (наименьший магнитный момент);  $H$  — напряженность внешнего магнитного поля.

Фактор спектроскопического расщепления  $g$  является важной характеристикой индивидуальности вещества.

## 37.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Метод ЭПР основан на идентификации спектров поглощения веществ, содержащих неспаренные электроны и находящихся в постоянном магнитном поле. Интенсивность поглощения пропорциональна количеству парамагнитных частиц в образце. Сравнивая интенсивность

поглощения энергии исследуемого вещества и стандарта с известной концентрацией определяемого компонента, находят концентрацию этого компонента в анализируемом веществе.

К веществам, обладающим парамагнитным поглощением, относятся:

- 1) ионы *d*- и *f*-элементов;
- 2) органические и неорганические свободные радикалы;
- 3) молекулы и атомы с нечетным числом электронов ( $\text{NO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}$  и др.);
- 4) металлы и полупроводники, имеющие свободные электроны.

Спектроскопический фактор  $g$  ( $g$ -фактор) зависит от природы анализируемого вещества. Например,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , введенные в качестве малой примеси в  $\text{MgO}$  кубической симметрии, имеют соответственно  $g$ -факторы 4,278 и 2,227; ион  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgO}$  октаэдрической симметрии имеет  $g$ -фактор, равный 3,428.

Парамагнитные спектры кристаллов являются средством изучения локальной симметрии парамагнитного иона, входящего в решетку диамагнитного вещества. ЭПР позволяет исследовать строение молекул вещества.

Неспаренный электрон может взаимодействовать с ядерным спином своего ядра и с ядерными спинами соседних атомов, например, в комплексных соединениях. В результате их взаимодействий появляются линии в спектре ЭПР, называемые сверхтонкой структурой (СТС) (рис. 37.2).

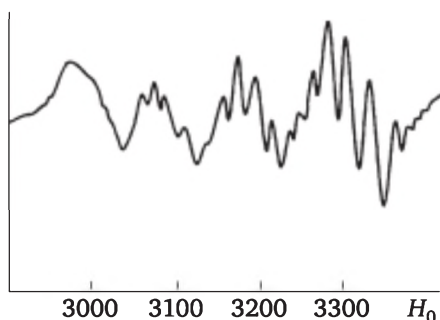


Рис. 37.2. Спектр ЭПР диметилглиоксимата меди(II)

Спектр ЭПР диметилглиоксимата меди состоит из четырех широких линий, характеризующих сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона атома меди со спином ядра меди. Каждая из этих линий расщепляется вследствие взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя атомами азота диметилглиоксима.

Метод ЭПР открывает большие возможности для исследования комплексных соединений, которые все больше находят применение в сельском хозяйстве в качестве биологически активных веществ и микроудобрений.

В химическом анализе ЭПР проводят с жидкими и твердыми образцами. При работе с жидкостями используют неполярные органические растворители.

Регистрацию спектров ЭПР осуществляют с помощью радиоспектрометров или спектрометров ЭПР. Из условия резонанса ( $h\nu = g\mu_B H$ ) очевидно, что для обнаружения резонанса следует менять либо частоту  $\nu$ , либо напряженность магнитного поля  $H$  (последнее технически более просто и используется во всех стандартных спектрометрах ЭПР).

Большинство стандартных спектрометров ЭПР работает на длине волны  $3,2 \cdot 10^{-2}$  м ( $\nu \sim 9400$  МГц), что соответствует напряженности магнитного поля  $H \sim 2,63 \cdot 10^5$  А/м при  $g = 2$ . Для детальных структурных исследований бывает необходимо измерять спектры ЭПР па нескольких частотах. Такие измерения проводят как на длинных (до 1,0 м), так и на коротких ( $8 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$  м) волнах, что соответствует величине напряженности магнитного поля от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч ампер на метр.

### 37.3. Ядерный магнитный резонанс

**Ядерные спиновые состояния.** Как следует из квантовой механики, ядра атомов обладают спином, т. е. вращательным движением вокруг своей оси. Ядерные спины характеризуются *спиновым квантовым числом*  $I$ , которое может принимать значения: 0;  $1/2$ ; 1;  $3/2$ ; 2 и т. д. В данном параграфе рассматриваются только элементы, у которых  $I = 1/2$ , например,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$ . Вращающиеся положительно заряженные ядра создают магнитное поле, которое может взаимодействовать с внешним магнитным полем. В классическом случае *магнитное спиновое квантовое число* учитывает направление вращения и принимает значения  $+I$ , ...,  $-I$ . Для ядер, имеющих  $I = 1/2$ , спиновое квантовое число может быть равно:  $+1/2$  или  $-1/2$ . Само по себе направление вращения ядра не влияет на его энергию, но направление вращения влияет на направление создаваемого магнитного поля. При наложении внешнего магнитного поля его направление может совпадать или быть противоположным направлению поля, возникающего в результате вращения ядер. Наложение внешнего магнитного поля приводит к появлению энергетической разности между спиновыми состояниями ядер с  $m = +1/2$  и  $m = -1/2$ , т. е. к расщеплению энергетических уровней ядер на величину  $\Delta E$ :  $\Delta E = E_2 - E_1$  (аналогично рис. 37.1).

Поскольку при наложении внешнего магнитного поля происходит расщепление спиновых состояний по энергии, оказалось возможным использовать спектроскопический метод для определения этих энергетических состояний. Энергетическая разность между спиновыми состояниями  $+1/2$  и  $-1/2$  зависит от напряженности приложенного магнитного поля.

Для веществ, у которых ядерный спин  $I = 1/2$ , в поле  $H_0$  возможны две ориентации магнитного дипольного момента ядра  $\mu_j$ : «по полю» и «про-

тив поля». Возникающие два уровня энергии  $E_1$  и  $E_2$  за счет взаимодействия магнитного момента ядра  $\mu_{\text{я}}$  с полем  $H_0$  разделены интервалом:

$$\Delta E = 2\mu_{\text{я}}H_0 = g_{\text{я}}\beta_{\text{я}}H_0, \quad (37.2)$$

где  $\beta_{\text{я}}$  — ядерный магнетон (магнитный момент протона)

$$\beta_{\text{я}} = 5,0502 \cdot 10^{-24} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1},$$

$g_{\text{я}}$  — ядерный спектроскопический фактор расщепления ( $g$ -фактор).

Хотя точные значения ядерных моментов  $\mu_{\text{я}}$  нельзя вычислить, существуют полезные эмпирические правила, связывающие свойства ядерного спина с массовым числом  $A$  и атомным номером  $Z$ .

1. Если массовое число  $A$  и атомный номер  $Z$  четные,  $I = 0$ ; при этом атомы не могут наблюдаться методом ЯМР ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ).

2. Если массовое число  $A$  нечетное, то при любом (четном или нечетном)  $Z$  спин  $I$  принимает полуцелые значения:  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ; при этом атомы способны к ЯМР.

3. Если массовое число  $A$  четное, а  $Z$  — нечетный, спин  $I$  принимает целые значения:  $1, 2, 3, \dots$ .

Величина разности  $\Delta E$  относительно мала при всех достижимых полях. Как правило, энергия расщепления не превышает  $0,01$  кДж/моль, и поглощаемое при этом электромагнитное излучение относится к радиочастотной (РЧ) области спектра. Поглощение соответствующей РЧ-энергии приводит к возбуждению ядер из низшего энергетического состояния с  $m = +1/2$  в высшее с  $m = -1/2$ . После этого происходит релаксация ядер, т. е. переход их из высшего энергетического состояния в низшее. В ЯМР-спектре активны только ядра с ненулевыми магнитными моментами ( $I \neq 0$ ), находящимися во внешнем однородном постоянном магнитном поле. Например,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$ .

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)** — явление резонансного поглощения электромагнитной энергии атомными ядрами (с ненулевыми магнитными моментами), происходящего при изменении ориентации векторов их собственных моментов количества движения (спинов).

ЯМР возникает в образцах, помещенных в сильное однородное постоянное магнитное поле  $H_0$ , при одновременном воздействии на них слабого переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона  $H_1$  (силовые линии переменного поля должны быть перпендикулярны силовым линиям постоянного поля). Рассмотрим явление ЯМР на примере простейшего ядра водорода. Ядро водорода — это протон, имеющий определенное значение собственного механического момента количества движения (спина). В соответствии с квантовой механикой вектор спина протона может иметь только два взаимно противоположных направления в пространстве, условно обозначаемых стрелками «вверх» и «вниз». Протон имеет также и магнитный момент, направление вектора которого непосредственно связано с направлением вектора спина. Поэтому и вектор магнитного момента протона



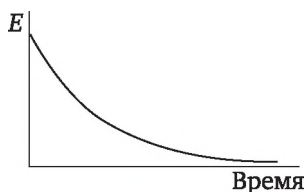
может быть направлен или «вверх», или «вниз». Таким образом, протон можно представить как микроскопический магнитик с двоякой возможной ориентацией в пространстве. Если поместить протон во внешнее постоянное магнитное поле, то энергия протона в этом поле будет зависеть от направления его магнитного момента. Энергия протона будет больше в том случае, если его магнитный момент (и спин) направлен в сторону, противоположную полю. Эту энергию обозначим  $E_{\uparrow\downarrow}$ . Если магнитный момент (спин) протона направлен в ту же сторону, что и поле, то энергия протона, обозначаемая  $E_{\uparrow\uparrow}$ , будет меньше ( $E_{\uparrow\uparrow} < E_{\uparrow\downarrow}$ ). Пусть протон оказался именно в этом последнем состоянии. Если теперь протону добавить энергию  $\Delta E = E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}$ , то он сможет скачком перейти в состояние с большей энергией, в котором его спин будет направлен против поля. Добавить энергию протону можно, «облучая» его квантами электромагнитных волн с частотой  $\nu_1$ , определяемой соотношением  $\Delta E = h\nu_1$ .

Теперь перейдем от отдельного протона к макроскопическому образцу водорода, содержащему большое число протонов. В образце из-за усреднения случайных ориентаций спинов при наложении постоянного внешнего магнитного поля примерно равные количества протонов окажутся относительно этого поля со спинами, направленными «вверх» и «вниз». Облучение образца электромагнитными волнами с частотой радиочастотного поля  $H_1\nu_1 = (E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}) / h$  вызовет массовую переориентацию или так называемый массовый переворот *спинов* (магнитных моментов) протонов. В результате этого все протоны образца окажутся в состоянии со спинами, направленными против поля. Такое массовое изменение ориентации протонов будет сопровождаться *резким (резонансным) поглощением квантов энергии облучающего электромагнитного поля  $H_1$ , называемым ЯМР*. Следовательно, магнитный резонанс возникает вследствие перехода протона из нижнего энергетического состояния  $E_1 (E_{\uparrow\uparrow})$  в более высокое  $E_2 (E_{\uparrow\downarrow})$ , индуцируемое переменным полем  $H_1$  с частотой  $\nu_1$ .

Условие перехода  $\Delta E = h\nu_1 = g_{\text{я}}\beta_{\text{я}}H_0$  является *условием ядерного магнитного резонанса*. ЯМР можно наблюдать лишь в образцах с большим числом ядер ( $> 10^{16}$ ), используя специальные методики и высокочувствительные приборы.

**ЯМР-спектры.** Спектры ЯМР представляют собой зависимость интенсивности поглощения от частоты. Простейший способ записи таких спектров — поместить образец в магнитное поле и варьировать радиочастоты до тех пор, пока будет наблюдаться поглощение. Хотя этот способ широко используется, в большинстве ЯМР-спектрометров варьируется напряженность внешнего магнитного поля, а радиочастота поддерживается постоянной. Поскольку релаксационные процессы медленны, можно легко записывать излучение образца после возбуждения (рис. 37.3). Однако зависимость интенсивности излучения образца от времени содержит абсолютную ту же информацию,

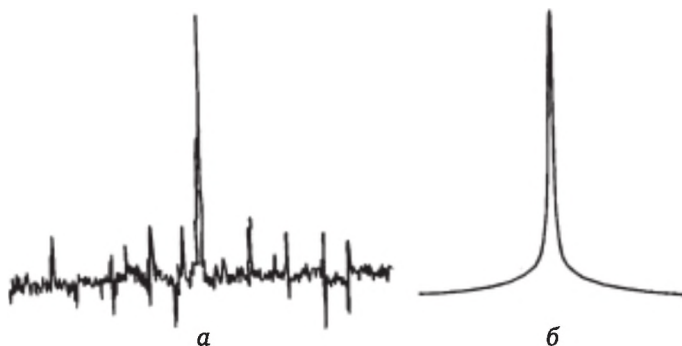
что и зависимость интенсивности поглощения от частоты, и эти данные можно перевести друг в друга с помощью математической операции, называемой преобразованием Фурье (ПФ).



**Рис. 37.3. Зависимость потери энергии возбуждения ядерным спиновым состоянием от времени (кривая свободного спада индукции — ССИ)**

Область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами, называется *линией поглощения ЯМР*. Ширина наблюдаемой линии, измеренная на половине максимума интенсивности и выраженная в герцах (Гц), называется шириной линии ЯМР. Разрешение спектра ЯМР — минимальная ширина линии ЯМР, которую позволяет наблюдать данный спектрометр. Скорость прохождения (в Гц/с) — скорость, с которой изменяется напряженность магнитного поля или частота воздействующего на образец радиочастотного излучения при получении спектра ЯМР.

**Отношение сигнал/шум.** Экспериментально чувствительность ЯМР-метода можно оценить с помощью отношения сигнал/шум в записываемом спектре. Это отношение является характеристикой качества спектров и показывает, насколько хорошо разрешен спектр. В хорошо разрешенном спектре пики тонкой структуры сигналов четко разделены. При низком отношении сигнал/шум могут возникнуть трудности при отделении сигнала от фонового шума (рис. 37.4, а). Спектр на рис. 37.4, б характеризуется высоким соотношением сигнал/шум, и сигнал однозначно отделяется от фонового шума.



**Рис. 37.4. Спектры ЯМР:**

а — при низком соотношении сигнал/шум;  
б — при высоком соотношении сигнал/шум

Причинами плохо разрешенных спектров могут быть малое количество образца и недостаточное количество накопленных данных. Одним из способов увеличения отношения сигнал/шум является многократная запись одного и того же спектра с последующим сложением спектров.

Важно отметить, что точная частота поглощения ядра зависит от его химического окружения. Если ядра в соединении имеют несколько типов окружения, обычный эксперимент включает запись спектра при варьировании радиочастот и определение всех пиков поглощения. При применении ЯМР-метода с Фурье-преобразованием можно использовать смесь частот для возбуждения всех ядер, находящихся в различных окружениях, а затем записывать интенсивность испускаемого излучения во времени. Такая зависимость называется *свободный спад индукции* (ССИ). Для увеличения отношения сигнал/шум записывают серию кривых индукций ССИ, а применение к ним Фурье-преобразования дает обычный спектр интенсивности поглощения в зависимости от частоты.

**Резонансные частоты.** Ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др. поглощают в определенном интервале радиочастот, т. е. *резонируют при характеристических частотах*. Поэтому ЯМР-спектрометр настраивают на определенную резонансную частоту, чтобы фиксировать данный тип ЯМР-активных ядер. Резонансные частоты некоторых ядер со спином  $I = 1/2$  приведены в табл. 37.1. При записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  («протонных спектров») наблюдаемые сигналы относятся только к ядрам  $^1\text{H}$ , присутствующим в образце. Аналогично спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  содержит сигналы только от ядер  $^{31}\text{P}$ .

**Распространенность ЯМР-активных ядер в природе.** Как было указано ранее, в ЯМР-спектрах активны только ядра, обладающие ненулевым спином. Другим важным свойством является естественное содержание ЯМР-активных ядер, их распространенность в природе (табл. 37.1).

Таблица 37.1

Резонансные частоты (100 МГц,  $^1\text{H}$ ) для некоторых ядер с  $I = 1/2$

Ядро	Резонансная частота, МГц	Естественное содержание, %	Стандартное вещество для определения химического сдвига
$^1\text{H}$	100	99,9	$\text{Me}_4\text{Si}$ (TMC)
$^{19}\text{F}$	94,0	100	$\text{CFCl}_3$
$^{31}\text{P}$	40,48	100	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 %-ный водный раствор)
$^{119}\text{Sn}$	37,29	8,6	$\text{Me}_4\text{Sn}$
$^{195}\text{Pt}$	21,46	33,8	$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$
$^{13}\text{C}$	25,00	1,1	$\text{Me}_4\text{Si}$
$^{39}\text{Si}$	19,87	4,7	$\text{Me}_4\text{Si}$
$^{107}\text{Ag}$	4,05	51,8	Водный раствор $\text{Ag}^+$

Фтор имеет один изотоп, и при записи спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  все ядра фтора вносят вклад в спектр. Сходная ситуация наблюдается для водорода, так как 99,9 % природного водорода приходится на долю ядер  $^1\text{H}$ . В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствует отклик только от 1,1 % присутствующих в образце ядер углерода, поскольку остальные 98,9 % состоят из ядер  $^{12}\text{C}$ , являющихся неактивными в ЯМР-спектре ( $I = 0$ ).

Хотя низкое естественное содержание может привести к возникновению проблем, оно не означает, что ядро нельзя исследовать методом ЯМР-спектроскопии. Для повышения отношения сигнал/шум можно проводить большее число измерений ССИ или использовать изотопно-обогащенные образцы.

**Химические сдвиги и стандарты в ЯМР-спектроскопии.** Резонансные частоты для ядер  $^1\text{H}$  сильно зависят от химического окружения, и аналогичные эффекты наблюдаются для других ЯМР-активных ядер. Как было указано выше, энергетическая разность между состояниями со спинами  $m = +1/2$  и  $m = -1/2$  возникает в результате взаимодействия между магнитным полем вращающегося ядра и внешним магнитным полем. Однако локальное поле, действующее на ядро, не совпадает с приложенным магнитным полем. Это связано с тем, что связывающие электронные пары в молекуле также представляют собой движущиеся заряды и также создают небольшие локальные магнитные поля. Поэтому результирующее поле есть сумма приложенного поля и малых магнитных полей. Локальное поле, создаваемое электронами, меняется в зависимости от химического окружения ядра. Как правило, различия между полями очень малы, и наблюдаемое различие частот составляет величину порядка миллионных долей. Эти различия и приводят к возникновению разных сигналов в спектре. Положение сигнала характеризуют величиной так называемого *химического сдвига*  $\delta$  наблюдаемого сигнала от сигнала некоторого стандартного соединения. В качестве стандартного соединения для спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  используется тетраметилсилан (ТМС). Все атомы водорода в ТМС эквивалентны, и единственный тип химического окружения протонов приводит к появлению единственного сигнала в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого соединения. Величина химического сдвига этого сигнала принимается за нуль ( $\delta = 0$ ). Аналогично, в ТМС присутствуют атомы углерода с окружением только одного типа, и химический сдвиг в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре ТМС также принимается за нуль.

Сигналы в ЯМР-спектрах всегда приводятся относительно стандартного образца (см. табл. 37.1). Следует обращать внимание на то, что иногда в качестве стандартов могут быть использованы разные соединения. Например, хотя обычно в качестве стандартного соединения для спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  используется 85 %-ный водный раствор фосфорной кислоты, иногда применяется  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , поэтому при ссылке на ЯМР-спектр важно указывать стандартное соединение.

Сигналы от разных ядер соединения, наблюдаемые в ЯМР-спектрах, *сдвинуты относительно сигнала стандартного соединения*. Положи-

тельные значения  $\delta$  называются химическим сдвигом в сторону слабого поля, а отрицательные  $\delta$  — химическим сдвигом в сторону сильного поля.

Величина химического сдвига  $\delta$  в ЯМР-спектрах измеряется относительно сигнала стандартного соединения, для которого принято значение  $\delta = 0$ . Положительному сдвигу соответствует меньшая, а отрицательному — большая величина поля.

**Шкала  $\delta$ .** Проблемой ЯМР-спектроскопии является то, что энергетическая разность между спиновыми состояниями с  $m = +1/2$  и  $m = -1/2$  зависит от внешнего магнитного поля. Следовательно, разница между частотами поглощения ядер в различном химическом окружении также зависит от приложенного поля. Решением этой проблемы (возможность сравнения данных, полученных при различных внешних полях) оказалось введение параметра, не зависящего от внешнего поля, — *относительной величины химического сдвига  $\delta$* .

Относительная величина  $\delta$  — это отношение разности резонансных частот (в Гц) для исследуемой пробы  $\nu_x$  и стандартного образца  $\nu_{\text{ст}}$  к абсолютному значению частоты стандартного образца  $\nu_{\text{ст}}$ . Для удобства пользования величиной  $\delta$  это отношение умножают на  $10^6$  и получают значение химического сдвига в миллионных долях (млн<sup>-1</sup>, м. д.; в англоязычной литературе — ppm).

$$\delta = (\nu_x - \nu_{\text{ст}}) \cdot 10^6 / \nu_{\text{ст}} = \Delta\nu \cdot 10^6 / \nu_{\text{ст}}. \quad (37.3)$$

При этом спектр ЯМР представляется в виде зависимости интенсивности поглощения от относительной величины химического сдвига  $\delta$ . Наиболее важными характеристиками ЯМР-спектра являются положение сигналов (полос) поглощения, их интенсивность и мультиплетность. Поскольку электроны частично экранируют ядро и изменяют величину действующего на него магнитного поля, положение сигналов поглощения различных ядер (например, протонов) зависит от их электронного окружения. В группах Н—Н—, Н—О— и Н—С— протоны поглощают при разных частотах и имеют разный химический сдвиг. Значения измеренных химических сдвигов для большого числа структурных элементов сведены в специальные таблицы. Спин-спиновое взаимодействие протонов соседних атомов приводит к расщеплению сигнала ЯМР, при этом мультиплетность сигнала зависит от числа участвующих во взаимодействии протонов. Перекрывание и расщепление сигналов существенно усложняют ЯМР-спектры. Для их упрощения используют более сильные магнитные поля, что позволяет растянуть спектр и уменьшить перекрывание пиков. Для получения спектров более высокого разрешения и для ускорения процедуры в ЯМР-спектроскопии используют преобразование Фурье. На рис. 37.5 приведен ЯМР-спектр диэтилового эфира  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , иллюстрирующий представления о химическом сдвиге и расщеплении. Спектр показывает, что в молекуле присутствуют протоны двух видов ( $\text{CH}_3$ — и — $\text{CH}_2$ —).

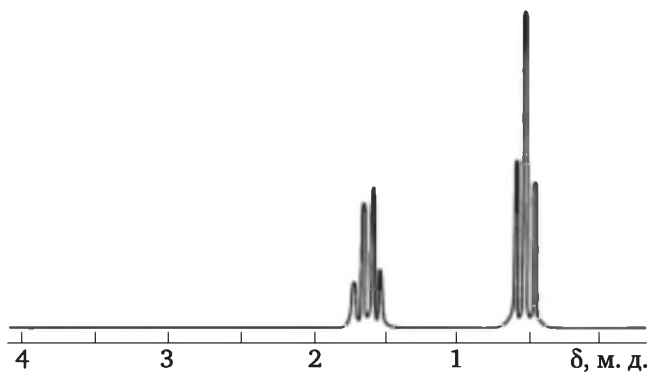


Рис. 37.5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  диэтилового эфира

**Техника эксперимента.** Для экспериментального наблюдения резонансного поглощения при соблюдении условия резонанса ( $h\nu_1 = g_{\text{я}}\beta_{\text{я}}H_0$ ) существуют две возможности. Можно варьировать частоту  $\nu_1$  при постоянном магнитном поле  $H_0$ ; и можно изменять напряженность магнитного поля  $H_0$ , оставляя неизменной  $\nu_1$ . Спектры ЯМР регистрируют с помощью радиоспектрометров (рис. 37.6). Образец исследуемого вещества помещают как сердечник в катушку генерирующего контура (поле  $H_1$ ), расположенного в зазоре электромагнита 5, создающего поле  $H_0$ , при этом  $H_1$  перпендикулярно  $H_0$ . При  $\nu_1$  переменного поля  $H_1$  наступает резонансное поглощение, что вызывает падение напряжения на контуре, в схему которого включена катушка с образцом. Падение напряжения детектируется, усиливается и подается на развертку осциллографа или записывающее устройство. В современных ЯМР-спектрометрах частоты ЯМР попадают в диапазон коротких радиоволн  $10^6$ — $10^7$  Гц. Чаще всего рабочие частоты: 200, 300, 400 МГц.

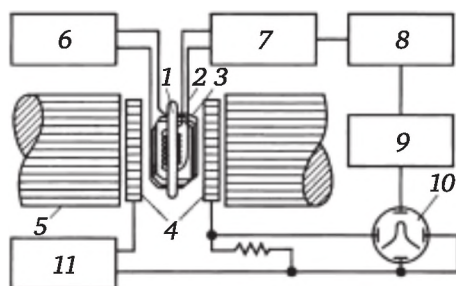


Рис. 37.6. Блок-схема ЯМР-спектрометра:

- 1 — ампула с образцом; 2 — катушка возбуждения;
- 3 — приемная катушка; 4 — катушки развертки;
- 5 — электромагнит; 6 — высокочастотный генератор;
- 7 — высокочастотный усилитель; 8 — детектор;
- 9 — усилитель звуковой частоты; 10 — осциллограф или самописец; 11 — генератор развертки



**Применение спектроскопии ЯМР.** Спектроскопия ЯМР относится к неразрушающим методам анализа. Современная импульсная ЯМР Фурье-спектроскопия позволяет вести анализ по 80 магнитным ядрам. ЯМР-спектроскопия — один из основных физико-химических методов анализа; ее данные используют для однозначной идентификации как промежуточных продуктов химических реакций, так и целевых веществ. ЯМР широко применяется для исследования структуры твердых тел и сложных молекул. Помимо структурных определений и количественного анализа, спектроскопия ЯМР дает информацию о конформационных равновесиях, диффузии атомов и молекул в твердых телах, внутренних движениях, водородных связях и ассоциации в жидкостях, упорядоченности и распределении звеньев в полимерных цепях, адсорбции веществ, электронной структуре ионных кристаллов, жидких кристаллов и др. Спектроскопия ЯМР — источник информации о структуре биополимеров, в том числе белковых молекул в растворах, сопоставимой по достоверности с данными рентгеноструктурного анализа. В 1980-е гг. началось бурное внедрение методов спектроскопии и томографии ЯМР в медицину для диагностики сложных заболеваний и при диспансеризации населения. Курт Вютрих за применение ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворе удостоен Нобелевской премии (2002).

Важно отметить, что число и положение линий в спектрах ЯМР однозначно характеризуют все фракции сырой нефти, синтетических каучуков, пластмасс, сланцев, углей, лекарств, препаратов, продукции химической и фармацевтической промышленности и др. Интенсивность и ширина линии ЯМР воды или масла позволяют с высокой точностью оценивать влажность и масличность семян, сохранность зерна и содержание в нем клейковины. Применение все более сильных магнитных полей (до 14 Тл в серийных приборах и до 19 Тл в экспериментальных установках) обеспечивает возможность определения структуры белковых молекул в растворах, экспресс-анализа биологических жидкостей (концентрации эндогенных метаболитов в крови, моче, лимфе, спинномозговой жидкости), контроля качества новых полимерных материалов. При этом применяют многочисленные варианты многоквантовых и многомерных Фурье-спектроскопических методик.

## **Контрольные вопросы и задания**

1. В чем заключается сущность радиоспектроскопических методов анализа?
2. Какие вещества обладают способностью к парамагнетизму?
3. Какова область применения в аналитической химии метода электронного парамагнитного резонанса?
4. Чем обусловлен ядерный магнитный резонанс? Ядра каких атомов обладают способностью к ЯМР?
5. Что такое резонансные частоты ЯМР?
6. Для анализа каких веществ используют ЯМР?

## Словарь понятий и терминов (гlossарий)

**Абсорбция или поглощение света** — явление уменьшения интенсивности света, проходящего через вещество, вследствие преобразования энергии света в другие формы (энергию внутреннюю, вторичного излучения).

**Анализ атомно-абсорбционный** — метод элементного анализа, основанный на изучении спектров поглощения (абсорбции) монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе (после его атомизации).

**Анализ люминесцентный (флуоресцентный)** — совокупность методов анализа, основанных на явлении люминесценции.

**Анализ радиоактивационный** — метод анализа, основанный на измерении радиоактивности индикаторных радионуклидов, получаемых из стабильных изотопов определяемых элементов с помощью ядерных реакций.

**Анализ рентгенофлуоресцентный** — метод анализа, основанный на идентификации характеристического флуоресцентного излучения, возникающего при облучении пробы рентгеновскими лучами.

**Анализ рентгеноэмиссионный** — метод анализа, основанный на идентификации рентгеновского спектра излучения элементов, возникающего в результате бомбардировки анализируемого образца в вакууме потоком электронов с высокой энергией.

**Анализ термический дифференциальный (ДТА)** — метод анализа, основанный на сравнении температуры пробы с температурой эталонного инертного материала в процессе линейного повышения количества подводимой теплоты.

**Аналит** — компонент, определяемый в анализируемой пробе.

**Аналитический контроль (АК)** — аналитические работы, выполняемые с целью оценки соответствия состава, свойств и структуры веществ и материалов установленным требованиям.

**Аналитический прибор** — техническое средство, применяемое для получения и измерения аналитического сигнала в процессе реализации методики анализа.

**Антистоксовы линии** — линии спектра комбинационного рассеяния с большей частотой, чем частота падающего света.

**Атомная спектроскопия** — совокупность методов определения элементного состава веществ, основанных на способности атомов испускать или поглощать электромагнитное излучение.

**Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)** — эмиссионные методы анализа, в которых для возбуждения атомов применяется электромагнитное излучение оптического диапазона.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)** — эмиссионные оптические методы анализа, изучающие спектры испускания (эмиссии) веществом (атомами или ионами) после его энергетического возбуждения под действием высокой температуры (например, в плазме электрического разряда); при этом атомизатор и источник возбуждения — одно и то же устройство, совмещающее обе функции.

**Возбужденное состояние** элементарной системы (ядерной, атомной, молекулярной) — состояние, характеризующееся повышенной энергией, т. е. находящейся на более высоком энергетическом уровне по сравнению с нормальным состоянием.

**Вольтамперометрия инверсионная** — полярографический метод анализа, основанный на регистрации вольтамперограммы растворения вещества, накопленного на электроде в процессе первой стадии электролиза.

**Газ-носитель** — инертная подвижная газовая фаза в газовой хроматографии, протекающая через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью.

**Газоадсорбционная хроматография** — газовая хроматография, в которой неподвижной фазой служит активное твердое вещество, обладающее адсорбционными свойствами и достаточно однородной поверхностью.

**Газожидкостная хроматография** — газовая хроматография, в которой неподвижной фазой является тонкая жидкая пленка активного вещества, нанесенного на твердый химически инертный носитель.

**Градуировка в химическом анализе** — получение экспериментальной функциональной зависимости величины аналитического сигнала от содержания аналита в пробе.

**Детектор** — устройство для регистрации физических величин (интенсивности излучения, электропроводности, теплопроводности и др.), характеризующих качественный и количественный состав анализируемой пробы.

**Дилатометрия** — метод анализа, основанный на измерении изменения линейных или объемных размеров образца в зависимости от температуры.

**Закон аддитивности оптических плотностей** — оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них.

**Закон Мозли** — квадратный корень из частот соответствующих характеристических линий рентгеновского спектра является функцией порядкового номера элемента.

**Закон Стокса — Ломмеля** — спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинуты по сравнению со спектром поглощения в длинноволновую область.

**Излучательная способность тела** — количество энергии, излучаемой 1 м<sup>2</sup> поверхности тела за 1 с.

**Интенсивность излучения  $I$**  — энергия излучения в 1 с, приходящая на единицу телесного угла. На практике за интенсивность принимают значение аналитического сигнала в произвольных единицах, например число делений шкалы прибора.

**Интерферограмма** — графическая зависимость интенсивности излучения, прошедшего через анализируемую пробу, от времени. Интерферограмма преобразовывается математически в спектр (зависимость излучения от частоты) — преобразование Фурье.

**Инфракрасная спектроскопия** — метод спектрального анализа, основанный на идентификации молекулярных спектров поглощения в инфракрасной области.

**Ионит или ионообменник** — сорбент, содержащий подвижные ионы, способные к обмену. Ионит представляет собой нерастворимую в воде и органических растворителях каркасную структуру (матрицу) с определенными жестко фиксированными ионогенными функциональными группами, обеспечивающими положительный или отрицательный поверхностный заряд.

**Ионообменная хроматография** — метод анализа, основанный на обратимом стехиометрическом (эквивалентном) обмене ионами, находящимися в жидкой подвижной фазе ПФ (растворе), на способные к обмену подвижные ионы твердых сорбентов (НФ).

**Источник атомизации (атомизатор)** — устройство в атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектрометрах, предназначенное для превращения молекул анализируемой пробы в свободные атомы.

**Кондуктометрия** — метод анализа, основанный на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

**Люминесценция** — собственное излучение возбужденных атомов (молекул) при переходе их в нормальное (стационарное) состояние. Люминесценция практически не использует тепловую энергию излучающей системы, и поэтому называется «холодным светом».

**Масс-спектрометрия** — метод анализа, основанный на ионизации атомов и молекул анализируемого вещества и последующем разделении ионов с разными массами и зарядами под действием электрических и магнитных полей.

**Монохроматор** — узел спектрофотометров, обеспечивающий разложение потока электромагнитного излучения по длинам волн (частотам).

**Плотность оптическая** — величина, равная логарифму отношения исходной интенсивности излучения к интенсивности излучения, прошедшего через анализируемую пробу.

**Полярограмма классическая** — графическая зависимость диффузионного тока от приложенного напряжения, полученная в ячейке с ртутным капаящим электродом.

**Потенциал диффузионный** — потенциал, возникающий в электрохимических ячейках в местах соприкосновения растворов с различными концентрациями.

**Рассеяние комбинационное** — вид рассеяния света веществом, возникающее в результате изменения колебательной энергии молекул.

**Резонанс** — резкое увеличение амплитуды колебаний системы, вызванное совпадением частоты ее колебаний с частотой колебаний воздействующей силы.

**Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)** — эмиссионные методы, в которых для возбуждения атомов применяется электромагнитное излучение рентгеновского диапазона.

**Самопоглощение** — вид спектральных помех в эмиссионных методах, заключающийся в поглощении невозбужденными атомами исследуемого элемента части излучения возбужденных атомов того же элемента.

**Светофильтр** — устройство, пропускающее излучение только определенного диапазона длин волн.

**Спектр абсорбционный** — спектр поглощенного образцом излучения; спектр поглощения фотонов.

**Спектр люминесценции** — спектр испускания частиц, полученный при их возбуждении не термическим способом, а например, потоком фотонов или электронов.

**Спектр электромагнитного излучения** — распределение электромагнитных волн по их длинам  $\lambda$  или частотам  $\nu$ .

**Спектр эмиссионный** — спектр испускания фотонов, получаемый от излучающих систем. Эмиссионные спектры представляют совокупность электромагнитных излучений с определенными длинами волн, испускаемых термически возбужденными частицами.

**Спектральная линия** — совокупность всех фотонов одной и той же частоты. При поглощении фотонов ее называют абсорбционной, при испускании — эмиссионной.

**Спектральные методы анализа** — методы качественного и количественного определения элементного и молекулярного состава веществ, основанные на получении и исследовании их электромагнитных спектров (испускания, поглощения, отражения и люминесценции).

**Спектроскопия** (от лат. *spectrum* — образ, представление и греч. *skopeo* — смотрю) — раздел физики, изучающий спектры электромагнитного излучения.

**Спектроскопия мессбауэровская** — метод спектрального анализа, основанный на изучении гамма-спектров, возникающих при переходе возбужденных ядер атомов, образующихся при радиоактивном распаде, в основное стационарное состояние.

**Стоксовы линии** — линии спектра комбинационного рассеяния с меньшей частотой, чем частота падающего света.

**Титрование амперометрическое** — косвенный метод вольтамперометрии, основанный на регистрации вольтамперограммы в ходе титро-



вания и определении конечной точки титрования по резкому изменению величины тока.

**Тушение люминесценции** — уменьшение выхода люминесценции под влиянием различных факторов.

**Фотоэлектрический эффект** — выбивание электронов с поверхности металлов под воздействием светового электромагнитного излучения.

**Хроматограмма внешняя** или просто **хроматограмма** — графическое изображение распределения веществ в элюате. Это графическая зависимость концентрации исследуемых компонентов, выходящих с потоком подвижной фазы из колонки, от времени разделения.

**Хроматограмма внутренняя** — распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки.

**Хроматография** — совокупность методов разделения и анализа многокомпонентных смесей, основанных на различном распределении веществ между неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазами.

**Хромато-масс-спектрометрия** — гибридный метод анализа, сочетающий масс-спектрометрию с различными видами хроматографии.

**Электрод индикаторный** — электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов в анализируемом растворе.

**Электрод сравнения** — электрод, потенциал которого постоянный и не зависит от состава анализируемого раствора.

**Электромагнитное поле** — взаимно проникающие, связанные между собой электрическое и магнитное поля; это особый вид материи, который не обладает массой покоя ( $m_0 = 0$ ) и представляет собой совокупность движущихся фотонов.

**Электромагнитные волны** — процесс распространения взаимоиндуцирующих переменных электрических и магнитных полей.

**Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)** — спектральный метод анализа, основанный на избирательном поглощении излучения радиочастотного диапазона веществами, помещенными в постоянное магнитное поле и содержащими атомы с неспаренными электронами.

**Элюат** — подвижная фаза, выходящая из хроматографической колонки и содержащая разделенные компоненты.

**Элюент** — подвижная фаза, вводимая в слой неподвижной фазы.

**Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ** — вариант атомноэмиссионного спектрального анализа, основанного на измерении интенсивности излучения исследуемого вещества, с атомизацией его в пламени.

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)** — спектральный метод анализа, основанный на изучении спектров ЯМР, возникающих при избирательном резонансном поглощении излучения радиочастотного диапазона ядрами атомов, обладающих магнитным моментом.



## Библиографический список литературы (книга 2)

1. Алесковский, В. Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. / В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинова [и др.]. — Л : Химия, 1988. — 376 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т. 1 / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера : пер. с англ. ; под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Мир, АСТ, 2004. — 608 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т. 2 / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера : пер. с англ. ; под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Мир, АСТ, 2004. — 728 с.
4. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для сред. проф. учеб. заведений : в 2 т. / Ю. М. Глубоков [и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. — 6-е изд. — М. : Изд. центр «Академия», 2010. — Т. 1 — 352 с.; — Т. 2 — 416 с.
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / под ред. О. М. Петрухина. — М. : Химия, 2001. — 496 с.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1 / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2009. — 320 с.
7. Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2009. — 384 с.
8. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа : учеб. пособие для вузов / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. — М. : Мир, 2003. — 592 с.
9. Гайдукова, Н. Г. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа : учеб. пособие для вузов / Н. Г. Гайдукова, Н. А. Кошеленко, И. И. Сидорова, И. В. Шабанова. — Краснодар: КГАУ, 2010. — 478 с.
10. Гольберг, К. А. Курс газовой хроматографии / К. А. Гольберг, М. С. Вигдергауз. — М. : Химия, 1967. — 400 с.
11. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. — М. : ВШ, 1991. — 255 с.
12. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. — М. : Мир, 2001. — 267 с.
13. Другов, Ю. С. Экологическая аналитическая химия / Ю. С. Другов, А. А. Родин. — СПб : «Анатолия», 2001. — 432 с.
14. Жарский, И. М. Физические методы исследования в неорганической химии : учеб. пособие для вузов / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. — М. : ВШ, 1988. — 271 с.

15. Задачник по количественному анализу / под ред. А. П. Мусакина. — Л. : Химия, 1972. — 376 с.
16. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : в 4 кн. : учеб. пособие для вузов. Книга 2. Оптические методы анализа. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : КолосС, 2005. — 288 с.
17. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : в 4 кн. Книга 3. Электрохимические методы анализа. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : КолосС, 2005. — 232 с.
18. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : в 4 кн. Книга 4. Хроматографические методы анализа. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : КолосС, 2005. — 296 с.
19. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 3 кн. Книга 3. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. — 2-е изд., перераб. — М. : Химия, 1977. — 488 с.
20. Ляликов, Ю. С. Физико-химические методы анализа : учебник для вузов. — Л. : Химия, 1964. — 557 с.
21. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль : в 2 кн. Кн. 2. Методы анализа объектов окружающей среды : учеб. пособие для вузов / под ред. Т. Н. Шеховцовой. — Краснодар : Типография «Арт-Офис», 2007. — 380 с.
22. Русин, Г. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. — М. : Агропромиздат, 1990. — 303 с.
23. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа : учебник для вузов / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : ВШ, 2004. — 503 с.
24. Основы аналитической химии: учебник для вузов : в 2 кн. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд. центр «Академия», 2010. — Кн. 1. — 384 с.; Кн. 2. — 416 с.
25. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учеб. пособие для вузов / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : ВШ, 2001. — 463 с.
26. Самуэльсон, О. Ионообменные separations в аналитической химии. — М. : Химия, 1966. — 416 с.
27. Степин, Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. — М. : ВШ, 1990. — 96 с.
28. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. — М. : ВШ, 2003. — 559 с.
29. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник для вузов : в 2 кн. Книга 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — 4-е изд., стер. — М. : ВШ, 2008. — 545 с.
30. Хроматографический анализ окружающей среды : пер. с англ. ; под ред. В. Г. Берёзкина. — М. : Химия, 1979. — 605 с.

### Энциклопедии. Справочники

1. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Мн. : Современная школа, 2005. — 608 с.
2. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — Т. 1, полутома 1, 2. — М. : ВИНТИ, 1979.
4. Перельман, В. И. Краткий справочник химика / В. И. Перельман — М. ; Л. : Химия, 1964. — 620 с.
5. Рабинович, В. А. Краткий справочник химика / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978. — 392 с.
6. Краткая химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Советская энциклопедия, 1961. — Т. 1. — 1262 с.; 1963. — Т. 2. — 1086 с.; 1964. — Т. 3. — 1112 с.; 1965. — Т. 4. — 1182 с.; 1967. — Т. 5. — 1182 с.

## **Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия»**

1. Аналитическая химия : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

2. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

3. Неудачина, Л. К. Химия координационных соединений : учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

4. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. Подкорытов, А. Л. Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учеб. пособие для вузов / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. Цвет, М. С. Хроматографический адсорбционный анализ / М. С. Цвет. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. Электрохимические методы анализа. Лабораторный практикум : учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

## Приложение

### 1. Аналитические линии (длина волны $\lambda$ , нм) атомных спектров некоторых элементов и предел обнаружения ( $c_{\min}$ , %)

Элемент	$\lambda$ , нм	$c_{\min}$ , %	Элемент	$\lambda$ , нм	$c_{\min}$ , %
Li	670,8	$10^{-4}$	Sb	259,8	$3 \cdot 10^{-4}$
Na	589,0	$10^{-5}$	Bi	306,8	$3 \cdot 10^{-5}$
K	766,5	$10^{-4}$	Cu	324,8	$10^{-4}$
Mg	285,2	$10^{-4}$	Ag	328,1	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	422,7	$10^{-4}$	Zn	334,5	$10^{-1}$
Sr	421,6	$3 \cdot 10^{-4}$	Cd	228,8	$10^{-2}$
Ba	455,4	$10^{-4}$	Hg	253,7	$10^{-2}$
B	249,7	$10^{-5}$	Cr	425,4	$10^{-4}$
Al	394,4	$3 \cdot 10^{-4}$	Mn	403,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Sn	284,0	$10^{-3}$	Fe	372,0	$3 \cdot 10^{-4}$
Pb	405,8	$3 \cdot 10^{-4}$	Co	345,4	$10^{-4}$
P	214,9	$10^{-3}$	Ni	341,5	$3 \cdot 10^{-4}$
As	228,8	$3 \cdot 10^{-3}$			

### 2. Спектральные линии некоторых элементов, возбуждаемых в пламени

Элемент	$\lambda$ , нм	Цвет линий
Li	670,8 610,4 433,4	Красный (интенсивный) Оранжевый
Na	589,6; 589,0	Желтый
K	625,0 404,4; 404,7	Желтый (интенсивный) Фиолетовый (интенсивный)
Mg	518,4; 517,3; 516,7	Сине-зеленый
Ca	422,67 622; 644	Синий Оранжевый
Sr	460,7	Синий
Ba	553,6 493,4 455,4	Желто-зеленый Синий (интенсивный) Сине-фиолетовый

Окончание таблицы

Элемент	$\lambda$ , нм	Цвет линий
Sn	452,5	Синий
Pb	405,8	Фиолетовый
Zn	481,1; 472,2; 468,0	Голубой
Cd	508,6	Зеленый
Hg	574,1; 577,0 546,1 435,8; 434,8; 404,7	Желтый Зеленый Синие Фиолетовый
Cu	521,8; 501,3; 510,6	Зеленый
Ag	546,6; 520,9	Зеленый
Cr	520,8; 520,6; 520,5	Зеленый
Fe	537,2; 532,8; 527,0	Зеленый
Mn	482,4; 478,3; 476,6	Синий
Co	486,8; 484,0; 481,4	Зеленый
Ni	547,7 508,1; 503,5 498,0	Зеленый (интенсивный) Желто-зеленый Синий (интенсивный)

**3. Максимальная длина волны поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм) и молярный показатель поглощения ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) некоторых ионов**

Ион	$\lambda_{\text{min}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , моль <sup>-1</sup> · л · см <sup>-1</sup>	Ион	$\lambda_{\text{min}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , моль <sup>-1</sup> · л · см <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	181	100 000	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	210	5380
Br <sup>-</sup>	199,5	11 000	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	193,6	8800
	190	12 000	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	248	4000
I <sup>-</sup>	226	12 600	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	440	—3000
OH <sup>-</sup>	194	12 600	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (pH < 1)	528	—2000
	187	5000		310	—1500
SH <sup>-</sup>	230	8000		225	>3000
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	220	4000			

**4. Характеристические частоты (см<sup>-1</sup>) некоторых групп атомов, ионов: валентные (вал.) и деформационные (деф.) колебания**

Группа атомов или связь	Частота, см <sup>-1</sup>	Вид колебания
H <sub>2</sub> O кристаллизационная внутрисферная	~3000—3600	$\nu(\text{OH})$ , вал. кол. связей OH
	~1580—1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ , деф. кол. НОН



Продолжение таблицы

Группа атомов или связь	Частота, см <sup>-1</sup>	Вид колебания
ОН <sup>-</sup> в неорганических соединениях	~3000—3600	$\nu(\text{OH})$ , вал. кол.
	~700—1000	$\delta(\text{MOH})$ , деф. кол. металл-гидроксогруппа
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	~2100—2120	$\nu(\text{OH})$ , вал. кол. связей OH
	~2470—3380	
	~950—1200	$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$ , деф. кол. НОН
	~1670—1750	НОН
—ОН спирты, фенолы		$\nu(\text{OH})$ , вал. кол.
	~3590—3650	$\nu(\text{OH})$ , вал. кол. групп, участвующих в водородных связях
	~3450—3670	
ОН (группа COOH)	~2500—2700	$\nu(\text{OH})$ , вал. кол.
C—H		$\nu(\text{CH})$ , вал. кол.
Алканы	~2850—2960	
Алкины	~3300	
Ароматические углеводороды	~3030	
Альдегиды	~2820—2900	
NH		$\nu(\text{NH})$ , вал. кол.
Амины	~3300—3500	
Амиды	~3140—3320	
Соли аминов	~3030—3130	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	~3000—3300	$\nu(\text{NH})$ , вал. кол.
	~1400—1450	$\delta(\text{NH}_4^+)$ , деф. кол.
SH в органических соединениях	~2550—2600	$\nu(\text{SH})$ , вал. кол.
C=C	~1620—1680	$\nu(\text{C}=\text{C})$ , вал. кол.
C≡C	~2190—2260	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , вал. кол.
C—N, амины	~1250—1350	$\nu(\text{C}-\text{N})$ , вал. кол.
C=N, органические соединения	~1630—1680	$\nu(\text{C}=\text{N})$ , вал. кол.
C≡N, органические соединения	~2220—2270	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , вал. кол.
C—O	~1060—1150	$\nu(\text{C}-\text{O})$ , вал. кол.
C=O	~1690—1780	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , вал. кол.
C=S	~1050—1200	$\nu(\text{C}=\text{S})$ , вал. кол.
M=O (M — атом переходного металла)	~800—1050	$\nu(\text{M}=\text{O})$ , вал. кол. двойных связей металл-кислород
O—O, пероксиды	~790—900	$\nu(\text{O}-\text{O})$ , вал. кол. связей O—O

Окончание таблицы

Группа атомов или связь	Частота, см <sup>-1</sup>	Вид колебания
SCN <sup>-</sup>	~2050—2070 ~750	$\nu(\text{C—N})$ , вал. кол. $\nu(\text{C—S})$ , вал. кол.
M—SCN (M — атом металла-комплексобразователя)	~800	$\nu(\text{C—S})$ , вал. кол.
M—SCN	~700	$\nu(\text{C—S})$ , вал. кол.
M—SeCN	~520—540	$\nu(\text{C—Se})$ , вал. кол.
CN <sup>-</sup>	~2080	$\nu(\text{C—N})$ , вал. кол.
M—CN, цианидные комплексы	~2120—2190	$\nu(\text{C—N})$ , вал. кол.
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> , ферроцианид-ион	~2030—2080	$\nu(\text{C—N})$ , вал. кол.
	~580—590	$\nu(\text{Fe—C})$ , вал. кол.
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , феррицианид-ион	~2110—2130	$\nu(\text{C—N})$ , вал. кол.
	~510	$\nu(\text{Fe—C})$ , вал. кол.

**5. Значения pH буферных растворов, используемых для калибровки pH-метров, при различных температурах**

Раствор № 1 — 0,1 моль/кг KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Раствор № 2 — 0,05 моль/кг KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Раствор № 3 — 0,05 моль/кг NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (гидрогликолят натрия).

Раствор № 4 — насыщенный при 25 °C раствор C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>K (гидротартрат калия).

Раствор № 5 — 0,05 моль/кг KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (гидрофталат калия).

Раствор № 6 — 0,1 моль/л CH<sub>3</sub>COOH + 0,1 моль/л CH<sub>3</sub>COONa.

Раствор № 7 — 0,01 моль/л CH<sub>3</sub>COOH + 0,1 моль/л CH<sub>3</sub>COONa.

Раствор № 8 — 0,02 моль/кг C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (пиперазин фосфат).

Раствор № 9 — 0,025 моль/кг Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,025 моль/кг KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Раствор № 10 — 0,03043 моль/кг Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,008695 моль/кг KNa<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Раствор № 11 — 0,04 моль/кг Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,01 моль/кг KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Раствор № 12 — 0,05 моль/кг (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>·HCl (трис-(гидроксиметил)аминометана гидрохлорид) + 0,01667 моль/кг (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>.

Раствор № 13 — 0,05 моль/кг Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.

Раствор № 14 — 0,01 моль/кг Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.

Раствор № 15 — 0,025 моль/кг NaHCO<sub>3</sub> + 0,025 моль/кг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Раствор № 16 — насыщенный при 20 °C раствор Ca(OH)<sub>2</sub>.

Номер раствора	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	37 °C	40 °C	50 °C
1	—	—	1,475	1,479	1,483	1,490	1,493	1,503
2	1,638	1,642	1,644	1,646	1,648	1,649	1,650	1,653
3	3,470	3,476	3,484	3,492	3,502	3,519	3,527	3,558

Окончание таблицы

Номер раствора	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	37 °C	40 °C	50 °C
4	—	—	—	3,556	3,549	3,544	3,542	3,544
5	3,997	3,998	4,000	4,005	4,01 1	4,022	4,027	4,050
6	4,652	4,647	4,645	4,644	4,643	4,647	4,650	4,663
7	4,717	4,714	4,712	4,713	4,715	4,722	4,726	4,743
8	6,419	6,364	6,310	6,259	6,209	6,143	6,1 16	6,030
9	6,912	6,891	6,873	6,857	6,843	6,828	6,823	6,814
10	7,460	7,441	7,423	7,406	7,390	7,369	—	—
11	7,488	7,466	7,445	7,428	7,414	7,404	—	—
12	8,083	7,933	7,788	7,648	7,513	7,332	7,257	7,018
13	9,347	9,288	9,233	9,182	9,134	9,074	9,051	8,983
14	9,329	9,275	9,225	9,179	9,138	9,086	9,066	9,009
15	10,154	10,098	10,045	9,995	9,948	9,889	9,866	9,800
16	12,965	12,780	12,602	12,431	12,267	12,049	11,959	11,678

Погрешность измерения pH составляет  $\pm 0,003$  от 0 до 50 °C,

#### 6. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах ( $T = 298 \text{ K}$ )

Элемент	Электродный процесс	$\varphi^\circ, \text{ В}$
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
Золото	$\text{Au}^{3+} + e^- = \text{Au}^+$	1,401
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Калий	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
Литий	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Магний	$\text{Mg}^{2+} + e^- = \text{Mg}$	-2,363

Окончание таблицы

Элемент	Электродный процесс	$\varphi^\circ$ , В	
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179	
Медь	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153	
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$	0,337	
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25	
Серебро	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799	
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	0,763	

### 7. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах ( $T = 298 \text{ K}$ )

Уравнение реакции	$\varphi^\circ$ , В
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e^-$	+1,45
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2e^-$	-0,49
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- - 2e^-$	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^- - 6e^-$	+0,63
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6e^-$	+1,33
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} - e^-$	+0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e^-$	+0,356
$2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 - 2e^-$	$\pm 0,000$
$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- - 2e^-$	+0,536
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 3e^-$	+1,08
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 3e^-$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5e^-$	+1,51
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- - 2e^-$	+0,01
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+0,94
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+1,77
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+1,45
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+0,17
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} - 2e^-$	+2,01
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e^-$	+0,09
$\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} - 2e^-$	+0,15

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Александрова Эльвира Александровна,  
Гайдукова Нина Георгиевна**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КНИГА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Учебник и практикум для вузов**

Формат 70×100 1/16.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 26,69

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)