

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. И. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИИ И ФАРМАЦИИ

Чеботарев А. Н., Щербакова Т. М.,
Гузенко Е. М., Рахлицкая Е. М.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2. Количественный анализ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

для самостоятельной работы иностранных студентов II курса
факультета химии и фармации специальности
226 «Фармация, промышленная фармация»

ОДЕССА
ОНУ
2020

УДК 543.2:543-4:543.06

Ч-343

Рецензенты:

О. О. Протункевич кандидат биологических наук, доцент кафедры органических и фармацевтических технологий Одесского национального политехнического университета;

А. С. Труба кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии и химической экологии Одесского национального университета имени И. И. Мечникова.

Рекомендовано к печати ученым советом
факультета химии и фармации ОНУ имени И. И. Мечникова.
Протокол № 7 от 25.05.2020 г.

Чеботарев А. Н.

Ч 343 Аналитическая химия. Ч. 2. Количественный анализ : метод. пособие для самостоятельной работы иностранных студентов II курса ф-та химии и фармации специальности 226 «Фармация, промышленная фармация» / А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, Е. М. Гузенко, Е. М. Рахлицкая. – Одесса : Одес. нац. ун-т им. И. И. Мечникова, 2020. – 228 с.

Методическое пособие составлено в соответствии с программой курса «Аналитическая химия» и содержат теоретические основы раздела «Количественный анализ», примеры решения типовых задач и упражнений, а также тестовые задания по курсу.

Рекомендовано иностранным студентам естественных факультетов при подготовке к занятиям по учебной дисциплине «Аналитическая химия».

УДК 543.2:543-4:543.06

© Чеботарев А. Н., Щербакова Т. М., Гузенко Е. М., Рахлицкая Е. М., 2020

© Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	СТР.
ВВЕДЕНИЕ	6
КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	7
Раздел I	
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ	10
1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	14
1.1. Ионообменная хроматография	18
1.2. Плоскостная хроматография	22
1.3. Газовая хроматография	28
1.4. Жидкостная колоночная хроматография	37
1.5. Адсорбционная хроматография	38
1.6. Распределительная хроматография	39
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	41
2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	42
2.1. Основные законы и количественные характеристик	43
2.2. Способы осуществления экстракции	46
2.3. Экстрагенты и разбавители	48
2.4. Типы экстрагирующихся соединений	49
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	51
3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	52
3.1. Сорбция активированным углем	52
3.2. Типы ионообменников	54
3.3. Ионообменные равновесия	56
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	58
4. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ	59
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	63
5. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ	64
6. ДИАЛИЗ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ	66
7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	66
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	67
Тестовые задания по теме «Методы разделения и концентрирования»	68

Литература к разделу I «Методы разделения и концентрирования»	73
Раздел II	
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	75
1. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	75
1.1. Спектрофотометрия	84
1.2. Фотоэлектроколориметрия	98
1.3. Метод спектроскопии диффузного отражения. Метод цветометрии	103
1.4. Люминесцентный анализ	105
1.5. Нефелометрия. Турбидиметрия. Поляриметрия. Рефрактометрия.	110
2. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	112
2.1. Атомно-эмиссионный метод	112
2.2. Атомно-абсорбционный метод	119
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	126
Тестовые задания по теме «Оптические методы анализа»	128
Литература к разделу II «Оптические методы анализа»	137
Раздел III	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	138
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	138
1.1. Классификация электрохимических методов анализа	139
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	142
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ	143
2.1. Электроды и электрохимическая ячейка	143
2.2. Расчет и измерение электродного потенциала	148
2.3. Классификация электродов	149
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	151
3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	152
3.1. Принцип потенциометрических методов анализа	152
3.2. Индикаторные электроды в потенциометрии	152
3.2.1. <i>Металлические индикаторные электроды</i>	153
3.2.2. <i>Мембранные индикаторные электроды</i>	155
3.3. Электроды сравнения в потенциометрии	162

3.4.	Аппаратурное оформление потенциометрии	164
3.5.	Методы потенциометрического анализа	163
	КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	170
4.	КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	172
4.1.	Основные принципы кулонометрии. Закон Фарадея.	172
4.2.	Основные методы кулонометрического анализа	174
	<i>4.2.1. Прямая кулонометрия</i>	174
	<i>4.2.2. Кулонометрическое титрование</i>	177
	КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	181
5.	КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	182
5.1.	Основные понятия кондуктометрии	182
5.2.	Принцип измерения электропроводности	186
5.3.	Прямая кондуктометрия	188
5.4.	Кондуктометрическое и высокочастотное титрование	189
	КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	193
6.	ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	194
6.1.	Общие понятия вольтамперометрии (полярографии)	194
6.2.	Качественный анализ в вольтамперометрии	200
6.3.	Вольтамперометрические методы определения концентрации веществ	202
	КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	211
	Тестовые задания по теме «Электрохимические методы анализа»	212
	Литература к разделу III «Электрохимические методы анализа»	225

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – одна из фундаментальных химических наук, которая разрабатывает теоретические основы и методы химического анализа. Практической задачей аналитической химии является установление химического состава веществ или их смесей. На первом этапе анализа устанавливают качественный состав вещества, а затем приступают к определению его количественного состава.

Аналитическая химия и, в частности, количественный анализ имеют научное и практическое значение, представляя совокупность методов исследования веществ и их количественного обнаружения. Она является основой для дальнейшего изучения будущими специалистами фармации профильных дисциплин: фармацевтической химии, технологии лекарств, токсикологической химии и др.

В методическом пособии «Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ» кратко представлены теоретические основы методов и тестовые задания по темам: количественного анализа (оптические и электрохимические методы) и методам разделения и концентрирования (экстракция, хроматография, сорбция).

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Физико-химические (инструментальные) методы (ФХМ) анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитических реакций.

Современные ФХМ позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнить качественный и количественный анализ с достаточно высокой точностью.

Недостатки физико-химических методов:

- дороговизна используемых приборов;
- необходимость применения эталонов.

В основе классификации ФХМ анализа положена природа измеряемого физического параметра анализируемой системы, величина которого является функцией количества вещества.

Все ФХМ делят на три большие группы:

I. Хроматографические методы – методы разделения однородных многокомпонентных смесей на отдельные компоненты сорбционными методами в динамических условиях.

II. Оптические и спектральные методы – основаны на измерении параметров, характеризующих эффекты взаимодействия электромагнитного излучения с веществами: интенсивности излучения возбужденных атомов; поглощении монохроматического излучения; показателя преломления света; угла вращения плоскости поляризованного луча света.

III. Электрохимические методы анализа – основаны на измерении электрических параметров: силы тока; напряжения; равновесных электродных потенциалов; электрической проводимости; количества электричества. Величины всех указанных параметров пропорциональны содержанию вещества в анализируемом объекте.

В зависимости от характера взаимодействия вещества с электромагнитным излучением среди оптических методов анализа выделяют:

- 1. Абсорбционные методы** – основаны на измерении поглощения веществом светового излучения (методы: колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционный метод анализа).
- 2. Эмиссионные методы** – основаны на измерении интенсивности света, излучаемого веществом (методы: флуориметрия, эмиссионный спектральный анализ, пламенная фотометрия).

Методы, основанные на взаимодействии светового излучения с суспензиями, делятся на:

- 1. Турбидиметрию** – измерение интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией.
- 2. Нефелометрию** – измерение интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией.

Методы, основанные на явлении поляризации молекул под действием светового излучения:

- 1. Рефрактометрия** – измерение относительного показателя преломления света исследуемым веществом.
- 2. Поляриметрия** – измерение угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча света, прошедшего через оптически активную среду.
- 3. Интерферометрия** – измерение сдвига интерференции световых лучей при прохождении их через кюветы с раствором вещества.

В оптических методах анализа используют приборы различной сложности, что позволяет достичь следующих преимуществ:

- экспрессность;
- неразрушаемость образца;
- простота методик;
- использование небольших количеств вещества для анализа;

- возможность анализировать соединения любой природы;
- проводить экспресс анализ многокомпонентных смесей;
- повышать чувствительность, точность и воспроизводимость результатов количественных определений.

Один из существенных недостатков использования приборов – увеличение стоимости анализа.

Существуют приборы следующих типов:

1. **Визуального типа** – выполняют измерения визуально (с помощью глаз).
2. **Фотоэлектрического типа** – интенсивность излучения определяют с помощью фотоэлементов. В этом случае в названии соответствующего оптического метода прибавляют префикс фото- (например, фотоколориметрия).

РАЗДЕЛ I. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

При проведении химического анализа часто приходится решать задачи по обнаружению или определению исследуемого вещества либо в присутствии других веществ, либо когда концентрация определяемого вещества очень мала – ниже определяемого минимума, либо в таких случаях, когда и концентрация определяемого вещества незначительна, и имеются примеси мешающих веществ. В таких ситуациях необходимо осуществлять разделение или концентрирование веществ.

Необходимость разделения и концентрирования обусловлена следующими факторами:

- 1) концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода;
- 2) проба содержит компоненты, мешающие определению;
- 3) определяемые компоненты неравномерно распределены между различными ионно-молекулярными формами;
- 4) отсутствуют стандартные образцы данного вида проб для градуировки приборов;
- 5) определение микрокомпонента в токсичной пробе.

Разделение и концентрирование имеют много общего как в теоретическом аспекте, так и в технике исполнения.

Разделение – это процесс, в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга.

Концентрирование – это процесс, в результате которого повышается отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента. Различают **абсолютное** и **относительное** концентрирование.

Абсолютное концентрирование – это перевод микрокомпонента из большой массы или объема образца в малую массу или объем. При этом повышается концентрация и микрокомпонента, и макрокомпонента (выпаривание, вымораживание).

Относительное концентрирование (обогащение) – это увеличение отношения между количествами микрокомпонента и макрокомпонента (экстракция).

Различают **групповое и индивидуальное** выделение и концентрирование: при **групповом** – за один прием отделяется несколько компонентов, при **индивидуальном** – из образца выделяют один компонент или последовательно несколько компонентов.

При использовании многокомпонентных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный) предпочтительно групповое концентрирование. При определении методами фотометрии, флуориметрии целесообразнее индивидуальное выделение компонента.

Аналитическое разделение возможно:

- 1) на основе **превращения веществ**;
- 2) **без превращения**, на основе кинетического или термодинамического равновесия.

Разделение на основе превращения веществ

Приемы разделения на основе превращения веществ применяют к смесям неорганических веществ, используя химические и электрохимические процессы.

Химическое разделение – это разделение при помощи реакций осаждения или выделения газов.

Для катионов и анионов существуют схемы систематического хода анализа, т. е. последовательность выделения аналитических групп элементов, образующих малорастворимые соединения.

К разделению на основе **превращения веществ** относятся:

- **ионный обмен**,
- **осаждение**,
- **соосаждение**,
- **электролитическое разделение**.

Разделение без превращения веществ

1) *Разделение, основанное на кинетических свойствах газов и жидкостей, т. е. хаотическом поступательном движении частиц.*

На кинетических свойствах газов основано разделение их путём:

- трансфузии – протекания газов через пористые тела под действием градиента давления;
- эффузии – истечения газов из капилляров в вакуум;
- диффузии – выравнивания концентраций под действием градиента концентраций;
- термодиффузии – разделения под влиянием температурного градиента.

В жидкостях движению частиц противостоят силы трения, зависящие, главным образом, от формы и размера соответствующих частиц. На этом основаны разделения ***седиментацией, ультрацентрифугированием и диализом.***

Для ***седиментации*** крупных частиц (с размером более 10^{-7} м) достаточно силы тяжести, для осаждения менее крупных частиц необходимо высокое ускорение, достигаемое в ультрацентрифугах (число оборотов до 100 000 оборотов в мин).

Под ***диализом*** понимают разделение частиц (преимущественно коллоидных и истинно растворимых), основанное на различии скоростей проникновения через мембраны.

Электрофорезом называется разделение частиц, основанное на различной скорости перемещения их в электрическом поле.

2) *Разделение, основанное на изменении агрегатного состояния.*

Перегонка (дистилляция) – переход вещества из жидкого в газообразное состояние и последующая его конденсация в жидкой (реже твёрдой) фазе. Температуры кипения (точки кипения) являются характеристическими для жидкостей константами, зависящими от давления. Температура кипения смесей или растворов зависит от их состава. Отделение более летучего компонента из реальных смесей

происходит только до достижения азеотропной точки соответствующего состава; остающаяся азеотропная смесь перегоняется без изменения состава.

Азеотропными называются смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью при данных условиях, имеет тот же состав, что и жидкость.

Смеси компонентов со значительной разностью температур кипения можно разделить однократной перегонкой. Многократное повторение называется **фракционной перегонкой**. Для систем из очень большого числа компонентов, температуры кипения которых к тому же мало различаются, возможно разделение на фракции в узких температурных пределах – **ректификацией** (противоточной перегонкой).

Кристаллизация. При охлаждении раствора, расплава или газа происходит образование зародышей твердой фазы – кристаллизация, которая может быть **неуправляемой (объемной) и управляемой**. При неуправляемой кристаллизации кристаллы возникают самопроизвольно во всем объеме. При управляемой кристаллизации процесс задается внешними условиями (температура, направление движения фаз и др.). При этом происходит обогащение жидкой фазы микрокомпонентами. Управляемая кристаллизация подразделяется на **направленную кристаллизацию** и **зонную плавку**. При направленной кристаллизации возникает одна граница раздела между твердым телом и жидкостью – фронт кристаллизации. В зонной плавке – две границы: фронт плавления и фронт кристаллизации.

Зонная плавка соответствует многократной кристаллизации из расплава. При этом загрязнения или побочные составные части концентрируются в расплавленной зоне и переносятся в конец столбика.

В аналитической практике зонную плавку применяют:

- 1) для очистки веществ (зонная очистка);
- 2) для разделения бинарных смесей (зонное фракционирование);
- 3) для обогащения веществами, присутствующими в виде следов (зонное обогащение).

Способы разделения, основанные на распределительном и адсорбционном равновесиях.

Эти методы включают в себя разделение, как с превращением, так и без превращения веществ, например, экстракционные и хроматографические методы разделения.

1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографические методы характеризуются как эффективные методы концентрирования, разделения и определения неорганических соединений с близкими химическими свойствами и органических соединений, которые имеют похожие структуры. Хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие, и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть неорганические вещества, например, ионы металлов, изотопы водорода, и органические – белки, синтетические полимеры и т. д. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в различных областях биохимии и медицины, в фармацевтике, криминалистике, пищевой промышленности, для мониторинга окружающей среды. Универсальность, экспрессность, чувствительность метода обуславливают частое использование хроматографии в аналитических целях.

Сущность хроматографии

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной

адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а, следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. Хроматография – динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы.

Классификация хроматографических методов

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- 3) способы проведения хроматографического анализа;
- 4) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 5) цель хроматографирования.

По *агрегатному состоянию фаз* хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газо-жидкостную и газо-твердофазную; жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По *механизму взаимодействия сорбента и сорбата* можно выделить несколько видов хроматографии:

- *адсорбционная* – основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- *распределительная* – основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газо-жидкостная

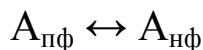
- хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография);
- **ионообменная хроматография** – на разной способности веществ к ионному обмену;
 - **эксклюзионная хроматография** – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;
 - **аффинная хроматография** – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.);
 - **осадочная хроматография** – основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
 - **адсорбционно-комплексобразовательная** – основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др.

По **технике выполнения** выделяют **колоночную** хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и **плоскостную** хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография). В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают **аналитическую** хроматографию (качественный и количественный анализ); **препаративную** хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); **промышленную** (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом. Хроматографию также часто используют для исследовательских целей.

По *способам проведения анализа* хроматографию подразделяют на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный.

В любой хроматографической системе происходит обратимый переход молекул вещества А из подвижной фазы (ПФ) в неподвижную фазу (НФ):



Хроматографический процесс характеризуется зависимостью концентрации вещества в элюенте от времени хроматографирования (хроматограмма), которая характеризуется следующими параметрами (рис. 1.1):

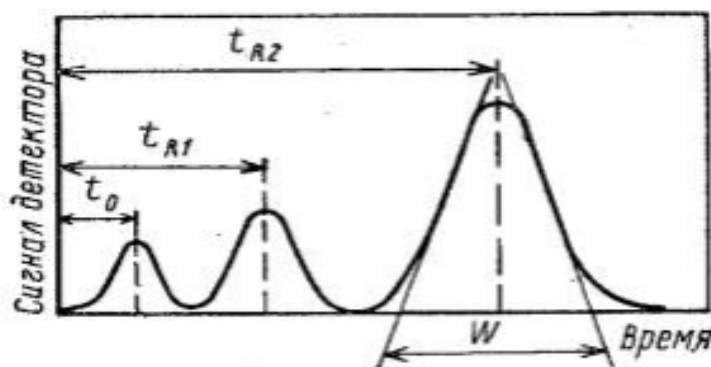


Рис. 1.1. Параметры хроматограммы: t_R – время удерживания; W – ширина пика

Распределение веществ между двумя фазами характеризуется константой равновесия:

$$K = \frac{[A_{\text{нф}}]}{[A_{\text{пф}}]} = \frac{m_{\text{нф}}}{m_{\text{пф}}} \cdot \frac{V_{\text{пф}}}{V_{\text{нф}}} = k' \cdot \frac{V_{\text{пф}}}{V_{\text{нф}}},$$

где k' —коэффициент емкости; $V_{\text{пф}}$ и $V_{\text{нф}}$ - объем подвижной и неподвижной фаз; $m_{\text{пф}}$ и $m_{\text{нф}}$ – количество вещества в подвижной и неподвижной фазах.

Время выхода (удерживания) соответствующей зоны из колонки t_R связано с коэффициентом емкости:

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0},$$

где t_R – время удерживания компонента А; t_0 – время выхода вещества, не взаимодействующего с неподвижной фазой (время прохождения через колонку несорбируемого компонента).

Различие во временах удерживания компонентов характеризует селективность системы, выражаемую величиной α :

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}$$

В процессе движения по колонке зона вещества вследствие диффузии размывается, что сказывается на ширине пиков. Ширина пиков определяется эффективностью хроматографической системы.

В качестве меры размывания хроматографической полосы используют параметр H , имеющий размерность длины и называемый “высота, эквивалентная теоретической тарелке” (ВЭТТ):

$$H = L / 16 \cdot (W/t_R)^2,$$

где W – ширина пика; L - длина колонки.

Чем меньше H , тем уже пик, тем эффективнее система и большее количество компонентов можно разделить на колонке.

1.1. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Иониты могут быть органические и неорганические, природные и синтетические. По знаку обменивающихся ионов различают катиониты (для обмена катионов) и аниониты (для обмена анионов).

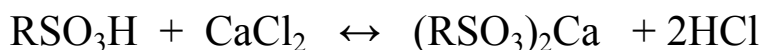
К природным ионитам относятся алюмосиликаты, некоторые сорта каменных углей.

В практике широко используют синтетические иониты. Ионообменники получают реакциями поликонденсации либо полимеризации, линейные цепи полимеров разветвлены и связаны друг с другом «мостиками», например, молекулами дивинилбензола; в состав ионитов входят различные функциональные (ионогенные) группы, которые и определяют наиболее характерные свойства ионитов. Иониты нерастворимы в воде, кислотах, щелочах и во

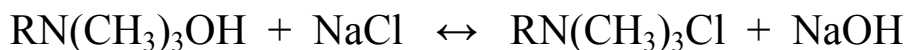
многих органических растворителях, но способны набухать в воде за счет гидрофильных ионогенных групп.

Органические катиониты содержат кислотные функциональные группы: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}^-$. Органические аниониты содержат группы основного характера: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Катиониты представляют собой полиэлектролиты, диссоциирующие с образованием высокомолекулярного аниона (например, RSO_3^-) и подвижного катиона (например, H^+ -иона), легко обменивающегося на другие катионы. Аниониты диссоциируют на высокомолекулярный катион (например, RNH_3^+) и подвижный анион (например, OH^-), способный обмениваться на другие анионы (R – высокомолекулярный углеводородный радикал ионообменной смолы).

Реакции ионного обмена можно представить схематично следующим образом:



(катионный обмен)



(анионный обмен)

Реакции ионного обмена обратимы. Важной характеристикой ионита является его обменная емкость.

Обменная емкость ионитов

Обменная емкость (ОЕ) – количественная мера способности ионита поглощать противоионы. Численно обменную емкость выражают количеством поглощенных миллимоль эквивалентов ионов на 1 г сухой смолы в H^+ -форме для катионита и Cl^- -форме для анионита. Определение емкости можно отнести и к единице объема набухшего слоя ионита.

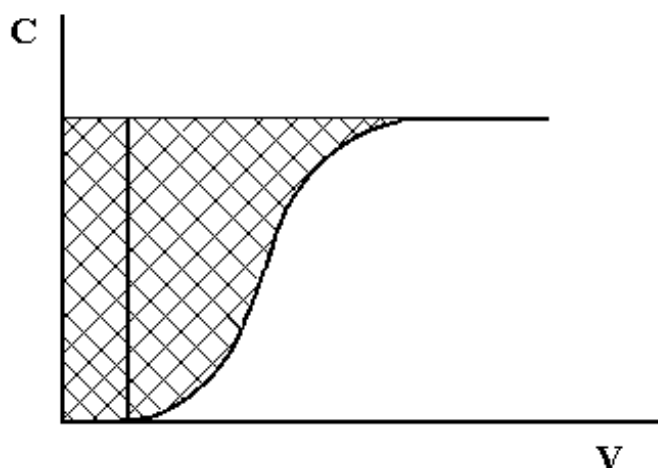


Рис. 1.2. Выходная хроматографическая кривая

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

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие показано на рисунке 1.2. ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обменивающегося иона. ПДОЕ выражается площадью над выходной хроматографической кривой. ДОЕ всегда меньше, чем полная динамическая обменная емкость, и зависит от ряда факторов: от типа ионита, состава раствора, размера зерен ионита и скорости протекания раствора.

Классификация ионитов

От вида функциональных групп, входящих в состав ионита, зависит, насколько сильно выражены кислотные или основные его свойства. В зависимости от этого различают четыре группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп сульфогруппу $-\text{SO}_3^-$ и фосфорную группу $-\text{PO}_3^-$. Они используются в кислых, нейтральных и щелочных средах. Это сульфокислотные катиониты полистирольного типа марок КУ-2, КУ-23, СДВ, СБС. К фосфорнокислым относятся катиониты марок КФ-2, КФ-11. Катиониты полистирольного типа выпускаются в виде сферических гранул и имеют либо янтарную, либо светло-желтую окраску.

Катиониты фенольного типа, например, КУ-1, окрашены в черный цвет, их частицы имеют неправильную форму. Такие катиониты бифункциональны, т. е. наряду с группой $-\text{SO}_3^-$ имеют в своем составе группу $-\text{OH}^-$. Преимущество полистирольных катионитов – их монофункциональность, высокая обменная емкость, высокая термическая устойчивость.

2. Слабокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп карбоксильные группы $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}^-$. Это катиониты марок КБ-1, КБ-4, КФУ-1. Катиониты с карбоксильными группами окрашены в белый или светло-зеленый цвет. Важным свойством подобных катионитов является их высокое сродство к иону водорода. Даже небольшого количества разбавленной соляной кислоты достаточно для полной регенерации катионита. Слабокислотные катиониты работают в щелочных и нейтральных средах.

3. Сильноосновные (высокоосновные) аниониты имеют в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые группы. Это аниониты марок АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20. Они могут применяться для хроматографирования в кислых, щелочных и нейтральных средах. Они часто используются для разделения в,

частности, ионов металлов, образующих анионные хлоркомплексы.

4. Слабоосновные (низкоосновные) аниониты в качестве функциональных групп содержат аминогруппы разной степени замещения: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Это аниониты марок АН-2Ф, АН-1, АН-23 и др. Они работают в кислых и нейтральных средах. Анионит ЭДЭ-10П содержит вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания. Поэтому он обладает и слабоосновными, и, в некоторой степени, сильноосновными свойствами.

Практическое применение ионообменной хроматографии

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Простейшая методика разделения заключается в поглощении смеси компонентов и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем. Иониты используют также в водоподготовке (умягчение воды, опреснение морской воды); в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т. д.); в медицине и фармацевтической промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

1.2. Плоскостная хроматография

К плоскостным видам хроматографии относят бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ). Эти два вида жидкостной хроматографии просты по технике выполнения, экспрессные, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием хроматографических систем жидкость–твердый сорбент и жидкость–жидкость–твердый сорбент, поэтому выделяют адсорбционную, распределительную, обращенно-

фазовую и ионообменную плоскостную хроматографию. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии был разработан Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер в 1938 г. В методе тонкослойной хроматографии (ТСХ) неподвижная твердая фаза (силикагель, оксид алюминия, порошок целлюлозы) тонким слоем наносится на стеклянную, пластмассовую или металлическую пластинку. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов – водные буферные растворы, создающие постоянное значение рН. В ТСХ чаще используют *восходящий* способ получения хроматограммы. Раствор образца наносят микропипеткой на небольшом расстоянии от края пластинки на стартовую линию, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается вверх по пластинке и с разной скоростью переносит за собой компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Чтобы растворитель не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна). Хроматографирование продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта около 10 см до так называемой линии фронта. После этого пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе и определяют положение пятен.

Схема разделения смеси веществ методом тонкослойной хроматографии приведена на рис. 1.3. Пятна характеризуют положение компонентов А, В, С на пластинке в конце опыта.

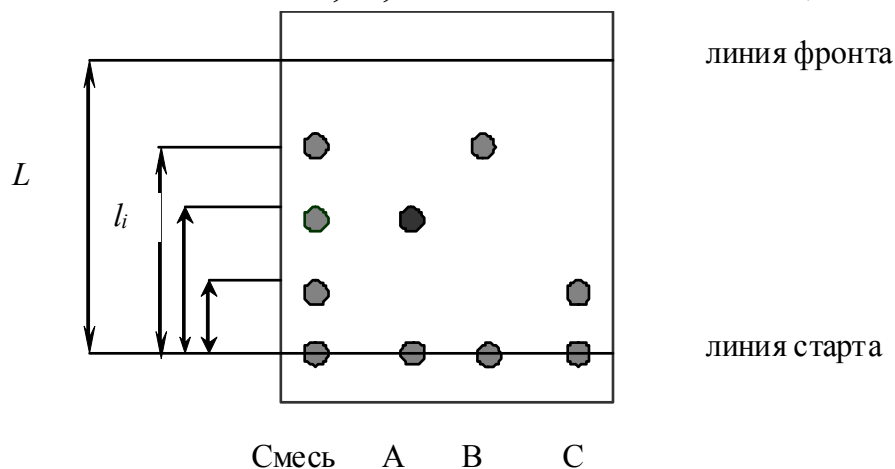


Рис. 1.3. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии

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

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис. 1.3.):

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

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

R_f характеризует положение пятна на хроматограмме. Это константа для данного вещества на данном сорбенте в данной системе растворителей. На величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество и природа растворителя, техника эксперимента (способ нанесения пробы, способ детектирования) и другие факторы. На практике часто пользуются относительной величиной

$$R_{f,отн} = \frac{R_{f,i}}{R_{f,ст}}$$

где $R_{f,ст}$ также рассчитывают по уравнению, указанному выше.

Разделение двух веществ с $R_{f,1}$ и $R_{f,2}$ практически возможно, если $R_{f,1} > R_{f,2}$ и $\Delta R_f \geq 0,1$. Эффективность выбранного варианта ТСХ (адсорбционного, распределительного, ионообменного) и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения (селективности) двух веществ с разными коэффициентами распределения:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\left(\frac{1}{R_{f,2}} - 1 \right)}{\left(\frac{1}{R_{f,1}} - 1 \right)}$$

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

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в

аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта; более надежно использовать значения $R_{f,отн}$ (табл. 1.1).

Самым надежным способом является метод свидетелей (стандартных веществ). Стандартное вещество в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях (рис.1.3). По окончании хроматографирования и проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ. Совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ. Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, в этом случае каким-либо способом измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Применяется также прямое спектрофотометрирование пластинки по спектрам отражения и по спектрам поглощения (фотоденситометрия), для количественных расчетов предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна.

Таблица 1.1

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

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

Наиболее точным считается метод, когда анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами.

Метод ТСХ прост по методике выполнения и аппаратуре, экспрессный и не требует для анализа больших количеств вещества. Метод широко используется для идентификации компонентов лекарств, биохимических препаратов, неорганических веществ.

Бумажная хроматография

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

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

Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Индивидуальные растворители используются достаточно

редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и др.

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

Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии так же, как и в ТСХ, может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по численному значению R_f каждого компонента. Количественные определения в БХ выполняются по хроматографическим характеристикам (по площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски) или после вымывания подходящим физико-химическим методом.

1.3. Газовая хроматография

Газовая хроматография – это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым

веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газа-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

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

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Этим методом можно проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т. е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ чаще используют как метод анализа органических соединений, хотя этим методом можно определять почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений.

Газоадсорбционная (газо-твердофазная) хроматография

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные

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

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

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

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы; сорбенты, называемые порпаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами – удобный и быстрый способ определения воды в неорганических и органических материалах.

Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз. В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5-30 % от массы твердого носителя.

К жидкой фазе предъявляется ряд требований:

- 1) способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро);
- 2) инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю;
- 3) малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки);
- 4) термическая устойчивость;
- 5) достаточно высокая селективность, т. е. способность разделять смесь компонентов;
- 6) небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии);
- 7) способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

Природа жидкой фазы является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки. В качестве жидких фаз применяются неполярные парафины (например, сквалан, вазелиновое масло, апиезоны), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидроксилламины и др.)

Каждая жидкая фаза имеет температурные пределы применения. Нижний температурный предел – минимальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы. Обычно выбирают минимальную рабочую температуру колонки выше точки застывания жидкой фазы на 10-15 °С. Верхний температурный предел – максимальная допустимая рабочая температура (МДРТ) жидкой

фазы, выше которой она начинает разрушаться, при этом образуются летучие соединения, уносимые из колонки.

Наибольшим температурным диапазоном использования в газожидкостной хроматографии обладают кремнийорганические полимеры, например, метилсиликоны – жидкости при комнатной температуре, а МДРТ их достигает 300-350 °С. Наиболее термостабильными жидкими фазами являются карборан-силоксановые полимеры, в которые входят атомы бора, кремния и углерода. МДРТ этих соединений достигает 400 °С.

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке – удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки. В связи с этим твердый носитель должен иметь значительную удельную поверхность (0,5-10 м²/г), причем она должна быть макропористой во избежание адсорбции компонентов пробы. Кроме того, твердый носитель должен обладать следующими качествами: отсутствием каталитической активности, достаточной механической прочностью, стабильностью при повышенных температурах, однородностью пор по размерам, максимальной однородностью размера зерен. В качестве твердых носителей в газожидкостной хроматографии используются диатомиты (кизельгур, инфузорная земля), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели), полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т. д. Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

Аппаратурное оформление газовой хроматографии

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

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 1.4):

1. Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).
2. Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.
3. Устройство для ввода пробы и для ее испарения – дозатор-испаритель.
4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.
5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.
6. Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.
7. Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; принтер, дисплей.

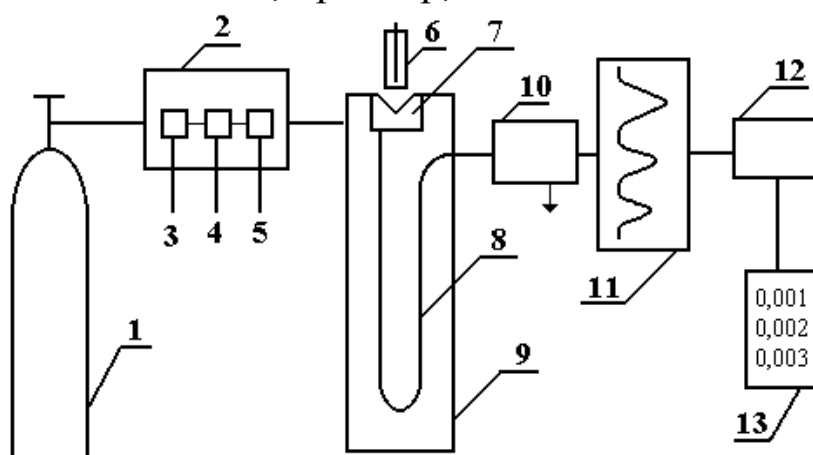


Рис. 1.4. Блок-схема газового хроматографа: 1 – баллон со сжатым газом; 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для

введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11– самописец; 12 – интегратор; 13 – принтер.

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. В каждом хроматографе дозатор-испаритель устанавливается непосредственно у входа в хроматографическую колонку. Он представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом хроматографической колонки и снабженную самоуплотняющейся термостойкой резиновой мембраной.

В дозаторе следует поддерживать такую температуру, при которой происходило бы полное и быстрое испарение жидкого образца.

Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция.

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W - образные колонки. Длина насадочной колонки 1-6 метров, а капиллярной - 10-100 метров. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы. Хроматографические колонки, как правило, термостатируются.

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Последний непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором. В таблице 1.2 приведены характеристики хроматографических детекторов.

Таблица 1.2

Сравнительные характеристики хроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5

Пламенно-ионизационный	10^{-12} г/с	10^7
Электронного захвата	10^{-14} г/мл	10^4
Термоионный	10^{-15} г/с	10^3
ИК-спектрометр	>1 мкг	10^3
Масс-спектрометр	$10^{-14} - 10^{-12}$ г	10^4

Качественный хроматографический анализ

Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определенных условиях проведения опыта служат удерживаемый объем и время удерживания. Качественный анализ основан на измерении и сопоставлении этих величин.

Существует несколько методов идентификации на основе характеристик удерживания:

1. Применение индивидуальных эталонных веществ.
2. Использование табличных данных о характеристиках удерживания.
3. Использование графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и другими физико-химическими свойствами веществ.
4. Нехроматографические методы идентификации. Возможно использование также методов ядерного магнитного резонанса, пламенной фотометрии и других, включая и химические методы (например, с применением химических реакций до и после хроматографической колонки).

Количественный хроматографический анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика (S). Для измерения площадей пиков существует несколько приемов. Упрощенный метод состоит в

умножении высоты пика (h) на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты ($w_{1/2}$). Этот метод очень распространен и достаточно точен. Его применение возможно при условии получения симметричных пиков и при полном разделении веществ.

Основными методами количественного анализа являются следующие: метод абсолютной градуировки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки и нормировки с поправочными коэффициентами.

В методе абсолютной градуировки (внешнего стандарта) экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

Этот простой и точный метод является основным методом определения микропримесей. Кроме того, метод не требует разделения всех компонентов смеси, а ограничивается лишь теми, определение которых необходимо в данном конкретном случае.

Метод внутреннего стандарта основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Это вещество должно отсутствовать в исследуемой смеси и давать на хроматограмме пик, отдельный от других компонентов. После хроматографирования измеряют площади пиков анализируемого компонента (S_i) и стандартного вещества ($S_{СТ}$). Массовую долю компонента ($\omega_i, \%$) рассчитывают по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{cm}} \cdot r \cdot 100\% ,$$

где r – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы.

Достоинством метода внутреннего стандарта является хорошая воспроизводимость, высокая точность, отсутствие влияния на измеряемые величины небольших колебаний условий опыта.

К *недостаткам* относятся требование точной дозировки стандарта и хорошего отделения пика стандарта от пиков анализируемых веществ. Пользование калибровкой возможно только для той области концентраций, в которой сохраняется линейная зависимость между показаниями детектора и концентрацией определяемого вещества.

Метод простой нормировки чаще всего используют на практике. Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси; сумму площадей всех пиков принимают за 100 %. Тогда отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. Этот метод основан на том предположении, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика, независимо от их строения, что приблизительно выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа-носителя применяется газ с высокой теплопроводностью (водород или гелий).

Метод нормировки применяется главным образом для рутинных анализов малокомпонентных смесей.

Практическое применение газовой хроматографии

Газовая хроматография – один из наиболее перспективных физико-химических методов анализа. В настоящее время вряд ли существует научно-исследовательская или производственная лаборатория, занимающаяся анализом органических веществ, в которой отсутствовала бы хроматографическая аппаратура.

Методом газовой хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, металлоорганические соединения и т. д.

Газовая хроматография используется в биологии, медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности.

1.4. Жидкостная колоночная хроматография

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

В классическом варианте ЖХ в стеклянную колонку длиной 1–2 м, заполненную сорбентом (размер частиц ≥ 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна. Однако такой вариант ЖХ не требует дорогостоящего оборудования и до сих пор находит применение.

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим размером частиц (до 5–10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов произошел переход от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул. К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей

органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность.

1.5. Адсорбционная хроматография

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографии. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы. В ОФХ – неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы. Неподвижная фаза должна удерживать разделяемые компоненты. Подвижная фаза, т. е. растворитель, должна обеспечить различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

Неподвижные фазы. В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы. Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

Подвижные фазы. В ЖХ важен выбор подвижной фазы, поскольку она оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью, из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. Подвижная фаза должна быть инертна по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой.

Элюирующая сила растворителя показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например н-гептана.

Метод адсорбционной ВЭЖХ – это метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов.

1.6. Распределительная хроматография

Метод распределительной или жидкостно-жидкостной, хроматографии основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно тому, как это происходит в многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент и заполняют им распределительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе. В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют следующие системы: полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. Полярной фазой в этом случае служат неполярные растворители – изооктан, бензол и др.

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

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

Особенности жидкостных хроматографов

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

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

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования?
5. В чем сущность метода ионообменной хроматографии?
6. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол? Какие типы катионитов и анионитов Вам известны?
7. Что такое «обменная емкость» ионита, в каких единицах измеряется?
8. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
9. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
10. Как определяют R_f в методе БХ и ТСХ?
11. От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
12. Как выполняется качественный анализ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?
13. Какова роль подвижной фазы в газовой хроматографии?
14. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в газовой хроматографии?
15. Какое практическое значение имеет газовая хроматография?

16. Какие подвижные и неподвижные фазы применяют в адсорбционной хроматографии?
17. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
18. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
19. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в жидкостной хроматографии?
20. Что общего и каковы принципиальные отличия жидкостной хроматографии от газовой?

2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция.

Экстракция – метод, основанный на распределении растворённого вещества между двумя жидкими несмешивающимися фазами. Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель.

С помощью экстракции можно разделять многокомпонентные системы, причем эффективнее и быстрее, чем это достигается другими методами. Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения в экстракт микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов.

Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести компонент из водной фазы в органическую. Для этого необходимо подобрать условия образования подходящих соединений (например, комплексов металлов), в виде которых компонент может находиться в органической фазе.

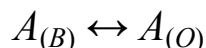
Основными преимуществами экстракционного метода являются высокая избирательность и чистота разделения, возможность работы как с большими, так и с самыми малыми концентрациями.

Условия экстракции вещества

1. Чтобы ион металла и другие заряженные частицы перешли в органическую фазу, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; комплексы, имеющие заряд, можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов.
2. Экстракция возможна, если растворимость экстрагирующегося соединения в органическом растворителе выше, чем в воде; чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации, тем выше степень извлечения.
3. Для того чтобы соединение было хорошо растворимо в органическом растворителе, необходимо обеспечить его гидрофобность, т. е. должны, как правило, отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.) и внешняя органическая часть хелата должна быть достаточно объемистой и могла блокировать гидрофильную часть молекулы.
4. С увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.
5. Экстракции способствует «сольватация» молекулами экстрагента. Например, экстракция ионов кадмия, кобальта и других двухзарядных ионов δ -оксихинолином в хлороформе обеспечивается образованием сольватов состава $\text{Me}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$.
6. При экстракции ионных ассоциатов важны заряд и размер ионов; экстракция ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже – двух- и особенно трехзарядные.
7. В равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.

2.1. Основные законы и количественные характеристики

Распределение вещества А в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, можно представить в виде:



Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении отношение активностей одной и той же формы растворённого вещества в этих фазах – величина постоянная (закон распределения Нернста). Величину K_D^0 называют **константой распределения**. В реальных условиях, поскольку коэффициенты активности, особенно в органической фазе, редко известны, используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[A]_{(O)}}{[A]_{(B)}}$$

Экстрагируемое вещество может находиться в растворе в разных формах.

Практический интерес представляет отношение суммарных концентраций всех веществ в двух фазах, т. е. **коэффициент распределения**:

$$D = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}}$$

Значение коэффициента распределения зависит от условий экстракции, например, от рН и концентрации экстрагента.

Количество вещества в каждой из фаз будет равно:

$$Q_{(B)} = C_{(B)}V_{(B)} \quad \text{и} \quad Q_{(O)} = C_{(O)}V_{(O)},$$

где $C_{(B)}$ и $C_{(O)}$ – концентрация вещества в фазах;

$V_{(B)}$ и $V_{(O)}$ – объёмы фаз.

Коэффициент распределения D связан со **степенью извлечения** E следующим соотношением:

$$E = \frac{C_{(O)}V_{(O)} \cdot 100}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{D}{D + V_{(B)}/V_{(O)}} 100.$$

Если $V_{(O)} = V_{(B)}$, то уравнение приобретает следующий вид:

$$E = \frac{D \cdot 100}{D + 1}.$$

Отсюда коэффициент распределения будет рассчитываться по формуле:

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

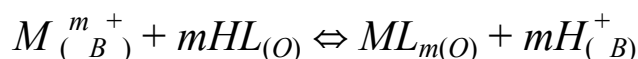
Коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций вещества в обеих фазах, следовательно, эта величина будет зависеть от условий распределения и не зависеть от объёмов фаз. В отличие от D , степень извлечения E , выражающая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объёмов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объёме водной фазы $V_{(B)}$ извлекается тем полнее, чем больше объём органической фазы $V_{(O)}$.

Для практического разделения двух веществ A и B необходимо, чтобы 99 % вещества A перешло в органическую фазу, а 99 % вещества B осталось в водной фазе. Иначе говоря, чтобы коэффициент разделения ($\alpha_{A/B}$ или $S_{A/B}$) составлял $\alpha_{A/B} \geq 10^2$, а произведение коэффициентов распределения веществ было близким к единице ($D_A D_B \approx 1$). О возможности разделения двух веществ A и B судят при помощи *коэффициента разделения $S_{A/B}$* .

Коэффициент разделения (S) – это отношение коэффициентов распределения двух разделяемых веществ A и B :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

При экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие может быть представлено уравнением:



Константа этого равновесия называется константой экстракции K_{ex} и имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}[H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)}[HL]_{(O)}^m}$$

Если допустить, что концентрация различных форм комплексов иона металла в водной среде пренебрежимо мала по сравнению с $[M^{m+}]$, тогда:

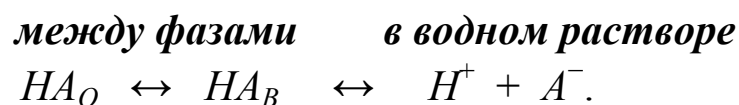
$$C_{(B)} = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(O)}}{[M^{m+}]_{(B)}} \quad \text{и}$$

$$K_{ex} = D \left[\frac{[H^+]_{(B)}}{[HL]_{(O)}} \right]^m$$

При логарифмировании получаем уравнение прямой:

$$\lg D = \lg K_{EX} + m \lg[HL]_{(O)} + mpH$$

Полнота экстракции слабых электролитов, например, слабых кислот в значительной мере зависит от рН водного раствора. Экстракция слабых кислот (НА) описывается уравнением:



С увеличением рН равновесие смещается вправо, концентрация неионизированных молекул кислоты в водном растворе уменьшается, значит, уменьшается и концентрация кислоты в органической фазе. При достаточно высоком значении рН практически вся кислота находится в ионизированном состоянии, поэтому в этом случае переход кислоты (точнее образовавшейся соли) в слой органического растворителя практически невозможен. Напротив, с уменьшением рН, возрастает содержание неионизированных молекул кислоты в водном растворе, значит, повышается и количество экстрагированной кислоты.

2.2. Способы осуществления экстракции

Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения

однократная экстракция позволит количественно извлечь вещество в органическую фазу. Эффективность однократной экстракции можно характеризовать степенью извлечения, рассчитываемой по формуле (2.3). Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то R можно повысить за счёт увеличения $V_{(O)}$ или прибегая к многократной экстракции.

Часть вещества, оставшаяся в водной фазе после первой

$$(1 - E) = \frac{C_{(B)}V_{(B)}}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{1}{D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1}.$$

экстракции, будет равна:

После любой n-кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе можно рассчитать по формуле:

$$(1 - E) = \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n}$$

Отсюда степень извлечения после n-кратной экстракции равна:

$$E = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \right]$$

Вычисление числа ступеней экстракции для достижения заданной конечной концентрации экстрагируемого вещества осуществляют по формуле:

$$n = \frac{\lg c_{нач} - \lg c_{кон}}{\lg(V_{\epsilon} + V_{\epsilonкс} D) - \lg V_{\epsilon}}$$

Расчет распределения вещества в зависимости от числа экстракций показывает, что для достижения максимальной степени экстракции число последовательных экстракций может быть не более 5-6 при $D=1$.

Периодическую экстракцию преимущественно проводят в делительной воронке. В делительную воронку вводят водный раствор, содержащий экстрагируемое соединение, и органический растворитель, не смешивающийся с водной фазой. Затем воронку энергично встряхивают для обеспечения хорошего контакта фаз. После встряхивания фазы разделяют.

Непрерывная экстракция – осуществляется при непрерывном и относительном перемещении двух фаз; одна из фаз, обычно водная, остаётся неподвижной.

Противоточная экстракция. Последовательность операций в противоточном распределении заключается в том, что верхняя, как правило, органическая фаза переносится последовательно через серию экстракционных трубок и в каждой из них контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. Таким образом, на каждой стадии происходит распределение веществ между свежими порциями обеих фаз. Процесс установления равновесия и переноса повторяют n раз.

Противоточную экстракцию применяют для разделения сложных смесей, а также для выделения малых количеств компонентов из больших объёмов исходного материала. Например, с помощью прибора, состоящего из 40 трубок, был выделен протоген из 4 т говяжьей и свиной печени. Есть и другие способы осуществления противоточной экстракции.

2.3. Экстрагенты и разбавители

Экстракционные процессы по типу используемого экстрагента можно разделить на три группы:

- 1) **экстракция кислотными (катионообменными) экстрагентами.** К ним относятся карбоновые и нафтеновые кислоты; фосфорорганические и сульфокислоты; хелатообразующие экстрагенты: β -дикетоны, купфероны, гидроксамовые кислоты, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, дифенилтиокарбазон, диэтилдитиокарбаминаты;

- 2) основными (анионообменными) экстрагентами.** Это соли третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований ($R_4N^+X^-$); соли тетрафенил-фосфония ($(C_6H_5)_4P^+X^-$) и тетрафениларсония ($(C_6H_5)_4As^+X^-$);
- 3) нейтральными экстрагентами.** К ним относятся эфиры: диэтиловый, 2,2-дихлордиэтиловый; кетоны: метилизобутилкетон, циклогексанон; диантипирилметан и его аналоги; трибутилфосфат; сульфиды ($RR'S$); сульфоксиды ($RR'SO$); фосфаты ($(RO)_3PO$); фосфонаты ($(RO)_2RPO$); фосфинаты ($(RO)R_2PO$); фосфиноксиды (R_3PO); фосфины ($(C_6H_5)_3P$) и др.

Нейтральные экстрагенты, как правило, обладающие высокой донорной способностью, используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Среди кислотных экстрагентов часто используют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты.

Обычно все экстрагенты (исключая изоамиловый спирт, диэтиловый эфир) используют в виде их растворов в органическом растворителе. Органический растворитель – разбавитель улучшает экстракционные и физические свойства органической фазы. К разбавителям предъявляются требования: относительная плотность разбавителя (относительно воды) значительно больше или меньше единицы, в этом случае фазы хорошо расслаиваются; слабая растворимость в воде; малая токсичность; невысокая стоимость. Широко используют такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl_4 ($\rho = 1,59$), хлороформ $CHCl_3$ ($\rho = 1,49$), реже бензол C_6H_6 (токсичен, $\rho = 0,88$), гексан ($\rho = 0,66$), толуол $\rho = 0,87$).

2.4. Типы экстрагирующихся соединений

Можно выделить два типа экстрагирующихся соединений: неионизованные (однородно- и смешанно-лигандные комплексы) и ионные ассоциаты. В свою очередь каждый тип объединяет

соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом.

Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются. Распределение подобных соединений хорошо описывается законом распределения.

Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензол, тетрахлорид углерода) – избирательно. В практике анализа используют экстракцию галогенидов мышьяка, германия и ртути.

Внутрикомплексные соединения (ВКС) принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т. е. к хелатам. Однако образование ВКС всегда связано с вытеснением по крайней мере одного иона водорода.

Кроме незаряженных ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы. Катионные ВКС можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов, анионные – при введении крупных гидрофобных катионов.

Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входит неорганический лиганд (Cl^- , Br^- , NO_3^-) и экстрагент, например, $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$, где ТБФ – трибутилфосфат. Следовательно, при образовании и экстракции подобных комплексов необходимо присутствие экстрагентов, имеющих электродонорные атомы, например, атом азота, кислорода или серы. К таким экстрагентам относят нейтральные экстрагенты.

Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. Это соединения крупных гидрофобных катионов (например, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний) с анионами ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- и другими крупными анионами, которые не сольватированы или почти не сольватированы. Крупные органические катионы могут образовываться в результате

диссоциации основных красителей – трифенилметановых, антипириновых и ксантеновых.

Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа AuCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- .

Крупные анионы могут образовываться в результате диссоциации нафталинсульфо кислоты (III), пикриновой кислоты (IV), тетрафенилбората $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$.

Комплексные кислоты общей формулы $\text{H}_n\text{MX}_{m+n}$, где m – заряд иона металла, а n обычно равно 1 или 2, например, HFeCl_4 , H_2CdI_4 экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу микроэлементы и матрицу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой метод разделения и концентрирования называется экстракцией?
2. Какие условия должны выполняться для экстрагирования вещества?
3. Какие требования предъявляются к экстрагенту и к экстрагируемому соединению?
4. Какие количественные характеристики применяют в экстракции?
5. Охарактеризуйте основные способы осуществления экстракции. Какой способ применяют для разделения сложных смесей?
6. Какие типы экстрагентов используются в экстракции?
7. Чем отличаются основные типы экстрагирующихся соединений?
8. Какие из перечисленных параметров (концентрация, рН раствора, маскирующие вещества, температура) влияют на значение коэффициента распределения?
9. Укажите различия между константой и коэффициентом распределения.
10. От каких факторов зависит степень извлечения вещества?

3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

Наиболее высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного методов.

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями на твёрдом носителе (сорбентами). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия веществ с сорбентами. Различают адсорбцию (физическая адсорбция и хемосорбция), распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на сорбенте), капиллярную конденсацию – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твёрдого сорбента при поглощении паров вещества – и ионный обмен.

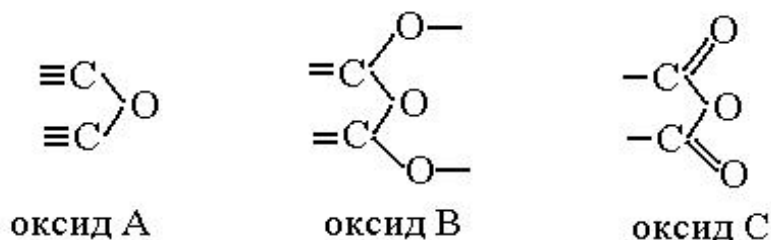
При ионообменном концентрировании происходит обменная адсорбция: взамен адсорбированных ионов в раствор переходит эквивалентное количество других ионов, входящих первоначально в состав применённого адсорбента.

В качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, глинистые минералы, силикагель, оксид алюминия, модифицированные сорбенты на основе силикагеля и целлюлозы, синтетические неорганические и органические ионообменники и пр.

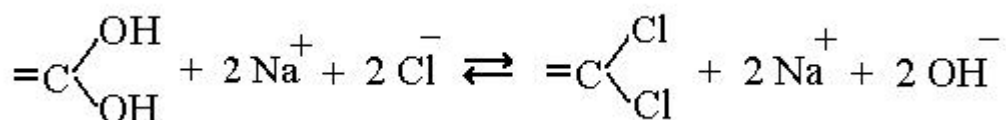
3.1. Сорбция активированным углем

Активные угли – плотные кристаллические агрегаты, имеющие весьма развитую поверхность, систему внутренних каналов и микропор. Адсорбционная способность углей зависит от структуры микропор.

Для объяснения механизма адсорбции на углях предложено несколько теорий, предполагающих действие Ван-дер-ваальсовых сил, образование химических комплексов, электрохимическое взаимодействие. Согласно теории поверхностных химических соединений на поверхности угля имеется три типа оксидов:



При обычных температурах поверхность покрыта оксидом В. При окислении поверхности образуется оксид С (окисленный уголь). Наличие оксидов кислого (С) и основного (А и В) характера придает амфотерный характер поверхности угля при поглощении кислот и щелочей и определяет адсорбционные свойства углей в растворах электролитов. В водных растворах оксиды гидратируются с образованием ОН-групп. Оксиды А и В в реакциях проявляют анионообменные свойства, замещая гидроксидные группы на анионы кислотных остатков:



Оксид С проявляет в реакциях катионообменные свойства, замещая катион водорода на катион металла.

Обычный активный уголь хорошо поглощает сильные кислоты и не поглощает щелочи, окисленный – наоборот. Адсорбция сильных электролитов на углях носит в основном ионообменный характер. Для органических веществ наблюдается молекулярная адсорбция.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к окисленным активным углям. Они легко регенерируются; устойчивы к химическим, термическим и радиационным воздействиям; обеспечивают высокую степень извлечения микропримесей, даже если содержание основного компонента превышает в $10^5 - 10^9$ раз. Обменная ёмкость окисленного угля составляет 2-5 мг-экв/г и

обусловливается наличием на поверхности различных функциональных групп, в основном, карбоксильных и фенольных, а также ионами водорода, составляющими наружную обкладку его двойного электрического слоя.

3.2. Типы ионообменников

Различают неорганические и органические ионообменники. Природные минеральные ионообменники представляют собой, как правило, кристаллические алюмосиликаты.

Наиболее важными представителями этой группы являются *цеолиты*. К ним относятся такие минералы, как шабазит $(\text{CaNa}_2)(\text{Si}_2\text{AlO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стильбит $(\text{Na,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цеолиты обычно имеют трехмерную «каркасную» решетку, состоящую из «ажурной» структуры тетраэдров и содержащую до 50 % от общего объема кристалла пустот и каналов.

Из-за их ограниченных размеров на цеолитах способны к обмену лишь относительно небольшие ионы, например, щелочных, щелочноземельных металлов, ионы никеля, кобальта, цинка. Обменная емкость, определяемая соотношением Si/Al в структуре ионита, наиболее высока для цеолитов А и X (5,5 и 4,7 мг-экв/г гидратированного цеолита). Обменная емкость у самого распространенного в природе цеолита – клиноптилолита составляет 2,2 мг-экв/г. Часто на цеолитах наблюдается неполный обмен ионов, т. к. существуют центры, доступные одним и недоступные другим ионам. В этих случаях степень обмена ионами сильно зависит от температуры.

Цеолиты – типичные микропористые сорбенты, в основном сорбирующие полярные вещества. Поэтому они применяются как осушители газов и жидкостей: молекулы воды сорбируются в их полостях, ориентируясь вокруг обменных катионов.

У *глинистых минералов* чаще всего встречается слоистая решетка, состоящая из слоев кремнекислородных тетраэдров и

алюмоокислородных октаэдров, наложенных друг на друга и образующих элементарный пакет.

Кристаллы глинистого минерала состоят из десятков и сотен элементарных пакетов, собранных в стопки и удерживаемых вместе Ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения и отчасти водородными связями.

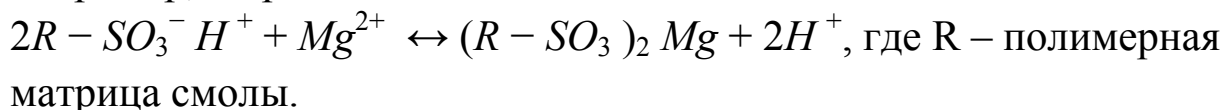
Синтетические неорганические ионообменники получают на основе алюмосиликатов. Этот тип ионообменников называют пермутитами, их состав отвечает общей формуле $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mNa_2O \cdot pH_2O$.

При определении следов элементов часто используют ионообменную целлюлозу и синтетические неорганические ионообменники на основе чистых соединений (вольфрамат, молибдат циркония, оксиды Zr (IV), Th (IV), Ti (IV) и Sn (IV)).

Синтетические ионообменные органические смолы являются высокополимерными соединениями, содержащими фиксированные ионогенные группы (функциональные группы) и эквивалентное им по заряду количество ионов противоположного знака – противоионы. Противоионы являются легко подвижными и свободно переходят из ионита во внешнюю среду в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты не растворимы в воде и органических растворителях, устойчивы по отношению к кислотам и щелочам, к действию окислителей, механически прочны, окрашены в различные цвета.

В зависимости от того, какие ионы способны обменивать иониты с внешней средой, их можно разделить на следующие группы:

1. Катионообменные смолы (катиониты) содержат кислотные группы: сульфогруппу – SO_3H , карбоксильную – $COOH$ и др. Подвижный ион водорода кислотных групп способен обмениваться на другие катионы, находящиеся в растворе, например, по реакции:



2. **Анионообменные смолы** (аниониты) содержат в своей структуре реакционноспособные основные группы. Наиболее распространены аниониты с группой четвертичного аммониевого основания с хлоридом или гидроксидом в качестве противоиона: $R-CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$, $R-CH_2N(CH_3)_3^+OH^-$ (хлоридная и гидроксильная форма анионита).
3. **Амфолиты** – иониты, содержащие закрепленные кислотные и основные группы и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты. Биполярные смолы почти не поглощают неэлектролиты и слабо удерживают электролиты. Синтезированы бифункциональные смолы, содержащие сульфо- ($-SO_3H$) и карбоксильные ($-COOH$) группы и фенольные группы ($-C_6H_4OH$). Такие ионообменники используют как в сильнокислотных растворах, так и в щелочных.

В настоящее время получены ионообменные смолы, содержащие в своем составе сложные функциональные группы (хелатные иониты), характеризующиеся высокой селективностью по отношению к ионам определенных металлов. По сравнению с другими ионитами ионообменные смолы отличаются высокой обменной емкостью, хорошие кинетические характеристики в сочетании с хорошими фильтрационными свойствами, высокая химическая устойчивость в агрессивных условиях, удовлетворительная механическая прочность, универсальность действия.

3.3. Ионообменные равновесия

Существует значительное различие между адсорбцией неэлектролитов (а также слабых электролитов) и сильных электролитов. Поглощение слабых электролитов и неэлектролитов состоит в распределении их между внешним раствором и жидкостью в порах ионообменника и описывается изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха (рис. 3.1). При распределении имеет значение сетчатость (поперечная связанность) матрицы ионообменника: большие

молекулы не могут проникнуть через узкие поры и поэтому не поглощаются сильно сшитыми ионообменниками или сорбция их очень мала.

Равновесие ионного обмена зависит от природы ионогенных групп высокомолекулярного каркаса ионообменника и свойств раствора, т. е. от pH среды, природы поглощенных ионов, концентрации раствора.

Экспериментально установлены *ряды сродства* или *ряды селективности (лиотропные ряды)* ионов по отношению к ионообменникам.

Для щелочноземельных металлов селективность возрастает в ряду: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. В случае ионов с разными зарядами сорбция их усиливается с увеличением заряда иона: $M^+ < M^{2+} < M^{3+} < M^{4+}$.

Ряды сродства установлены и для анионообменников. Имеется, например, следующий ряд:



Селективность ионообменника к тому или иному иону можно оценить с помощью изотерм обмена, которые показывают зависимость равновесной концентрации или эквивалентной доли иона в ионообменнике от концентрации или эквивалентной доли его в растворе при заданной температуре (рис. 1.5).

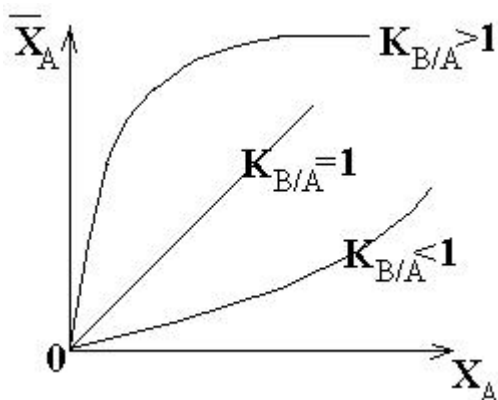


Рис. 1.5. Изотермы ионного обмена для систем с различными значениями констант равновесия

Если $K_{B/A} = 1$, изотерма линейна (изотерма Генри), при этом сродство ионита к разделяемым ионам одинаково. При $K_{B/A} > 1$ изотерма выпуклая (изотерма типа Ленгмюра), она линейна при малых концентрациях иона в растворе, а при больших концентрациях количество сорбированного вещества стремится к постоянному значению.

На селективность ионного обмена оказывает влияние температура, т. к. она может изменять вязкость раствора. Также ионообменное равновесие зависит от ионной силы раствора. Отмечается увеличение сорбируемости иона на ионите с уменьшением ионной силы раствора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общая характеристика метода сорбции. Какие виды сорбции применяются в анализе?
2. Какие сорбенты применяются в анализе?
3. Охарактеризуйте угли как сорбенты. Какие функциональные группы расположены на их поверхности?
4. Какие типы неорганических ионообменников используются в анализе?
5. В чем особенность состава и строения цеолитов?
6. Приведите ряды селективности для катионов и анионов.
7. Какие типы синтетических органических ионообменников Вы знаете?
8. В чём преимущество синтетических органических ионообменников перед неорганическими?
9. Обоснуйте преимущества хелатообразующих сорбентов перед ионообменными.
10. Какие виды изотерм Вы знаете? О чем свидетельствует их форма?

4. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Осаждение, как правило, применяют для разделения неорганических веществ. Осаждение микрокомпонентов органическими реагентами, и особенно их соосаждение, обеспечивают высокий коэффициент концентрирования. Эти методы используют в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например, с атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным.

Разделение путем осаждения основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах. Применяют органические и неорганические осадители. Если после осаждения равновесная концентрация ионов А в растворе равна $[A]$ и, следовательно, в осадке $C_A - [A]$, то коэффициент распределения D равен:

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]},$$

где C_A – исходная концентрация ионов до осаждения.

В отсутствие конкурирующих реакций $C_A = [A]$ и молярная доля $\alpha_A = [A]/C_A = 1$, то в насыщенном растворе равновесная концентрация А рассчитывается по формуле:

$$[A] = \frac{K_s}{[L]},$$

где $[L]$ – равновесная концентрация осадителя; K_s – реальное произведение растворимости.

После преобразования получаем:

$$D = \frac{C_A[L] - K_s}{K_s}.$$

Почти все селективные неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения.

Можно выделить несколько *групп осадков*:

- 1) кислоты и гидратированные оксиды металлов (кремниевая, оловянная, вольфрамовые кислоты, гидраты оксидов железа (III), алюминия и т. д.);
- 2) малорастворимые соединения некоторых кислот (сульфаты, хлориды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты);
- 3) осадки с органическими реагентами (малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты);
- 4) вещества, выделяемые в элементном состоянии (ртуть, теллур, селен, золото).

При концентрировании методом осаждения обычно выделяют матрицу, а не микрокомпонент. Важно получить осадок, свободный от микропримеси, для этого лучше использовать органические осадители. Концентрирование микрокомпонентов осаждением используют редко: содержание их столь мало, что твердая фаза не образуется. Для этих целей целесообразнее применять метод соосаждения микрокомпонентов.

Соосаждение можно рассматривать в двух аспектах: как нежелательный эффект, сопровождающий процесс осаждения и приводящий к загрязнению осадка, и как процесс направленного выделения микропримесей.

Соосаждение – явление загрязнения осадка примесями из раствора, которые в данных условиях осаждения сами по себе не могут образовывать малорастворимые соединения.

По технике эксперимента метод соосаждения имеет много общего с обычным осаждением. Обычно в раствор вводят реагент, способный к образованию малорастворимого соединения с одним из макрокомпонентов разделяемой смеси или специально введённым в раствор веществом, выступающим в роли носителя или коллектора микропримесей.

Коллектор – собиратель примеси. По другой схеме соосаждения в раствор вносят готовый тонко измельченный или в виде пасты осадок коллектора. При внесении готового осадка, если специально не создаются условия его перекристаллизации, происходит только поверхностная сорбция.

В качестве *коллекторов* используются:

- 1) неорганические коллекторы (сульфиды и гидроксиды металлов);
- 2) органические коллекторы (β -нафтол, антраниловая кислота, оксихинолин и др.);
- 3) коллекторы смешанного типа (соли органических кислот, оксалаты металлов и др.)

Способность соосаждаться зависит от условий приготовления растворов и получения соосаждаемой формы (рН, температура, время пребывания раствора в данных условиях).

Первой стадией соосаждения, как правило, является адсорбция ионов, приводящая к образованию химических соединений или твердых растворов.

Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента).

В равных условиях преимущество в адсорбции имеют противоионы с большим зарядом и концентрацией. В соответствии с **правилом адсорбции Панета – Фаянса – Гана** из двух одинаково заряженных ионов с одинаковой концентрацией осадок адсорбирует тот, который сильнее притягивается ионами решетки.

Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка, т. е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические. С увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Правила адсорбции не применимы при образовании твердых растворов. **Твердыми растворами** называют однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава, имеющие два или больше компонентов и сохраняющие однородность при изменении соотношений между ними.

При кристаллической фазе различают твердые растворы замещения, внедрения, вычитания и дополнения. В твердых растворах замещения атомы или ионы одного элемента становятся в кристаллическую структуру на места любых атомов или ионов другого элемента. В твердых растворах внедрения атомы одного элемента располагаются в промежутках между атомами другого. Твердые растворы вычитания представлены так называемой дефектной структурой из-за наличия в ней пустот. В растворах дополнения часть молекул или противоионов переходит в узлы с одновременным внедрением в междоузлие для того, чтобы компенсировать дефицит заряда.

Частным случаем твердых растворов являются изоморфные смеси или смешанные кристаллы.

Изоморфизм – свойство ионов замещать друг друга в кристалле с образованием фаз переменного состава: смешанных кристаллов или твердых растворов.

В состав изоморфных соединений входят близкие по размерам ионы (разница в радиусах ионов не более 10 – 15 %) и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки. Изоморфными кристаллами являются, например, AgCl и AgBr; BaSO₄ и KMnO₄.

Образование химических соединений. Осаждаемые соединения вследствие образования с посторонними ионами труднорастворимых химических соединений захватывают примеси из раствора. Это имеет место при выделении марганца в виде H₂MnO₃ в присутствии ионов Zn²⁺ с образованием ZnMnO₃; в результате ионы цинка увлекаются в осадок.

Окклюзия – вид соосаждения, при котором происходит механический или иной захват примесей или растворителя быстро образующимся растущим осадком макрокомпонента. Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия.

Послеосаждение – наименее распространенный вид соосаждения, отличается от предыдущих тем, что переход примесей в

осадок происходит не во время формирования осадка, а после его выделения. Кроме того, если соосаждение осуществляется из ненасыщенного раствора, то послеосаждение, как правило, происходит в пересыщенном растворе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие группы осадков вы знаете?
2. Характеристика метода соосаждения. Способы его осуществления.
3. Неорганические и органические коллекторы. Какие требования предъявляются к коллекторам?
4. Дайте характеристику явлению соосаждения.
5. Какие вещества используются в качестве коллекторов?
6. Охарактеризуйте процесс адсорбции.
7. Какие виды соосаждения возможны при образовании осадка?

5. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Термин "электрофорез" состоит из двух частей – "электро" и "форез", где "электро" означает электрический ток, а "форез" переводится с греческого как перенос. Электрофорез представляет собой движение частиц разного заряда (ионов), формы и размера в электрическом поле, создаваемом внешним источником.

Скорость движения частицы характеризуется подвижностью, т. е. расстоянием, проходимым за одну секунду под действием электрического поля напряженностью 1 В/см.

Различают два варианта электрофореза: фронтальный (простой) и зонный (на носителе). В первом случае небольшой объем раствора, содержащего разделяемые компоненты, помещают в трубку с раствором электролита. Во втором случае передвижение происходит в стабилизирующей среде, которая удерживает частицы на местах после отключения электрического поля.

На скорость движения частиц влияет состав раствора, в частности рН, что используют для повышения селективности.

Главная область применения – биохимический анализ. Применительно к медицинской практике, электрофорез представляет собой метод электротерапии, который основан на эффектах постоянного тока и действии лекарственных препаратов, доставляемых при помощи того же тока. Доставка различных медицинских препаратов при помощи данного метода называется лекарственным электрофорезом. В лечебной практике применяется несколько видов электрофореза, в которых используют различные электрические токи. Для доставки лекарственных препаратов методом электрофореза используют следующие токи: 1. Постоянный (гальванический) ток. 2. Диадинамические токи. 3. Синусоидальные модулированные токи. 4. Флюктуирующие токи. 5. Выпрямленный ток.

Принцип действия лекарственного электрофореза

В основе электрофореза лежит процесс электролитической диссоциации. Химическое вещество, являющееся лекарством, распадается на ионы в водном растворе. При пропускании электрического тока через раствор с медицинским препаратом ионы лекарства начинают перемещаться, проникают через кожу, слизистые оболочки, и попадают в организм человека. Ионы лекарственного вещества проникают в ткани по большей части через потовые железы, но небольшой объем способен проходить и через сальные железы. Лекарственное вещество после проникновения в ткани через кожу равномерно распределяется в клетках и межклеточной жидкости. Электрофорез позволяет доставить лекарственный препарат в неглубокие слои кожи – эпидермис и дерму, откуда он способен всасываться в кровь и лимфу через микрососуды. Попав в кровоток и лимфоток, медицинский препарат доставляется ко всем органам и тканям, но максимальная концентрация сохраняется в области введения лекарства. Количество лекарственного вещества, которое может всосаться в ткани из раствора при проведении процедуры электрофореза, зависит от множества факторов. Основные факторы, влияющие на степень всасывания лекарства при доставке его электрофорезом: степень диссоциации; размер и заряд иона; свойства растворителя; концентрация вещества в растворе; плотность электрического тока; длительность процедуры; возраст человека; состояние кожных покровов; общее состояние организма.

6. ДИАЛИЗ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Метод диализа основан на различии скоростей проникновения разных частиц через мембрану. Если разделяемые вещества – ионы, то используют электродиализ (диализ с наложением напряжения). Скорость диализа двух веществ с разными молекулярными массами подчиняется уравнению:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

Уравнение справедливо для частиц одинаковой формы и выполняется для сферически симметричных частиц. Сравнивая скорости диализа исследуемого вещества и вещества с известной молекулярной массой, можно рассчитать молекулярную массу неизвестного вещества.

Одна из наиболее важных областей применения диализа – удаление солей и низкомолекулярных примесей из белков.

7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

1. **Дистилляция.** Метод дистилляции основан на различной летучести веществ.
2. **Отгонка.** Простая отгонка (выпаривание) – одноступенчатый процесс разделения и концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме летучих соединений.
3. **Управляемая кристаллизация.**
4. **Фильтрация.** Твердые частицы, взвешенные в жидкостях или газах, передвигаясь через пористые материалы, задерживаются.
5. **Сублимация** (или возгонка) – процесс непосредственного перехода твердого вещества в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.
6. **Зонная плавка.**

7. **Флотация** – метод разделения смесей твердых частиц веществ, основанный на различии в их смачиваемости.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность электрофореза. Какие варианты электрофореза различают?
2. Области применения электрофореза.
3. На каком явлении основан диализ?
4. В каком случае применяют электродиализ?
5. Как можно определить молекулярную массу неизвестного вещества с помощью метода диализа?
6. Какие методы разделения и концентрирования применяются в химическом анализе?

Тестовые задания
по теме «Методы разделения и концентрирования»

1. При хроматографировании новокаина в тонком слое сорбента, после проявления пластинки получили пятно, расстояние до которого от линии старта 3 см, а расстояние до фронта растворителей – 10 см. Какое значение R_f новокаина?
А) 0,3
Б) 0,4
В) 0,5
Г) 0,6
Д) 0,7

2. Технология изготовления лекарственных препаратов широко использует явления адсорбции и ионного обмена. Какой из ионов выборочно абсорбируется из водного раствора на кристалле хлорида серебра?
А) Ag^+
Б) H^+
В) NO_3^-
Г) Cu^{2+}
Д) OH^-

3. Гравиметрическое определение влаги в фармацевтических препаратах выполняют методом:
А) Непрямой отгонки
Б) Выделения
В) Осаждения
Г) Прямой отгонки
Д) Выделения и непрямой отгонки

4. Для количественного определения этанола был применен метод газовой хроматографии. Какой параметр измеряют?
А) Высоту или площадь хроматографического пика

- Б) Время удерживания и ширину хроматографического пика
- В) Объем удерживания
- Г) Полуширину хроматографического пика

5. В химическую лабораторию поступил препарат, который представляет собой смесь глюкозы и маннозы. Для идентификации этих веществ в смеси можно использовать метод:

- А) Хроматографии в тонком слое сорбента
- Б) Поляриметрии
- В) Спектрофотометрии
- Г) Полярографии
- Д) Амперометрического титрования

6. Для идентификации лекарственного препарата методом тонкослойной хроматографии используют параметр:

- А) R_f
- Б) I, A
- В) K_r
- Г) E, mV
- Д) n

7. Высокие терапевтические свойства активированного угля обусловлены его большой удельной поверхностью. Как называется явление поглощения газов только поверхностью твердого тела?

- А) Адсорбция
- Б) Адгезия
- В) Десорбция
- Г) Когезия
- Д) Рекуперация

8. В методе хроматографии разделение веществ основано:

- А) На способности распределяться между подвижной и неподвижной фазой

- Б) На способности распределяться между двумя подвижными фазами
- В) На способности распределяться между двумя неподвижными фазами
- Г) На способности растворяться
- Д) На способности осаждаться

9. В лабораторной и заводской практике выделяют и очищают эфирные масла, алкалоиды, антибиотики и другие лекарственные вещества с помощью селективных растворителей. Этот процесс называется:

- А) Флотация
- Б) Коагуляция
- В) Флокуляция
- Г) Экстракция
- Д) Седиментация

10. Хроматографические методы классифицируют по механизму процесса разделения. К какому типу хроматографии относится метод газо-жидкостной хроматографии?

- А) Распределительная
- Б) Адсорбционная
- В) Ионообменная
- Г) Гель-хроматография
- Д) Афинная

11. Разделение веществ в методе газо-жидкостной хроматографии происходит за счет различной скорости движения веществ в колонке. Что является подвижной фазой в этом методе анализа?

- А) Газ-носитель
- Б) Твердый носитель
- В) Жидкие фазы
- Г) Вода
- Д) Органический растворитель

12. Укажите метод хроматографического анализа, в котором при исследовании компонентов лекарственной субстанции в качестве сорбента используют иониты:

- А) Ионообменная
- Б) Газовая
- В) Бумажная
- Г) Тонкослойная
- Д) Гель-фильтрация

13. В методе хроматографии разделение веществ основано:

- А) На способности распределяться между подвижной и неподвижной фазой
- Б) На способности распределяться между двумя подвижными фазами
- В) На способности распределяться между двумя неподвижными фазами
- Г) На способности растворяться
- Д) На способности осаждаться

14. Хроматографические методы анализа различают по механизму взаимодействия сорбента и сорбата. Подберите соответствующий механизм разделения для ионообменной хроматографии:

- А) На различной способности веществ к ионному обмену.
- Б) На различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом.
- В) На различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе.
- Г) На образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом.
- Д) На образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

15. В газожидкостной хроматографии анализируемые вещества вводят в поток газа-носителя, который должен отвечать требованиям:

- А) Инертностью по отношению к неподвижной фазе и анализируемым веществам
- Б) Высокой теплопроводностью
- В) Большой молекулярной массой
- Г) Скоростью движения по колонке
- Д) Сродством к неподвижной фазе

16. В основе количественного анализа в газовой хроматографии лежит зависимость:

- А) Высоты хроматографического пика или его площади от концентрации вещества.
- Б) Времени удерживания от концентрации вещества.
- В) Объема удерживания от концентрации вещества.
- Г) Ширины хроматографического пика от концентрации.
- Д) Высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от количества вещества.

17. В количественном анализе используют метод ионообменной хроматографии. Укажите, какой процесс лежит в основе метода ионообменной хроматографии?

- А) Обратимый стехиометрический обмен ионов
- Б) Адсорбция ионов на поверхности по правилу Панета – Фаянса.
- В) Окислительно-восстановительный процесс
- Г) Реакции образования и растворения осадков
- Д) Образование внутрикомплексных соединений

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ I
«МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ»

1. Золотов Ю. А. (ред.) Основы аналитической химии. Том 1. Общие вопросы. Методы разделения. Учебник для вузов в 2-х томах. – М. : Высшая школа, 2002. – 351 с.
2. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М. : Химия, 1990. – 845 с.
3. Пономарев В. Д. и др. Аналитическая химия. Ч. 2: Количественный анализ. – М. : Высшая школа, 1982. – 288 с.
4. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии: учебник. – 2 изд. Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2012. – 352 с.
5. Кузьмин, Н.М., Золотов, Ю.А. Концентрирование следов элементов. [Текст] / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
6. Золотов, Ю. А., Кузьмин, Н. М. Концентрирование микроэлементов. [Текст] / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. - М.: Химия, 1982. - 284 с.
7. Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. [Текст]/ А. Мицуике. - М.: Химия, 1986. – 151 с.
8. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа: Учебное пособие / Воронеж. гос. технол. акад., Воронеж, 2000. - 336 с.
9. Алемасова А. С., Енальева Л. Я. Лекции по аналитической химии. Учебное пособие / Сост.: А. С. Алемасова, Л. . Енальева. – Донецк: ДонНУ, 2007.-284 с.
10. Отто М. Современные методы аналитической химии.– М.: Техносфера, 2008.– 543 с.

11. Гиндуллина Т. М. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие / Т. М. Гиндуллина, Н. М. Дубова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.
12. Сальникова Е. В., Мурсалимова М. Л., Стряпков А. В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов [Текст]: учебное пособие / Е. В. Сальникова М. Л., Мурсалимова А. В., Стряпков А. В. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
13. Конспект лекций: «Методы разделения и концентрирования». / К. Данцер, Э. Манн, Д. Мольх «Аналитика». - М.: «Химия», 1981.

РАЗДЕЛ II. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ (МАСА) включает в себя спектрофотометрический и фотоколориметрический методы анализа.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

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

Молекулы вещества обладают определенной *внутренней энергией E*, составными частями которой являются:

- энергия движения электронов $E_{эл}$, находящихся в электростатическом поле атомных ядер;
- энергия колебания ядер атомов друг относительно друга $E_{кол}$;
- энергия вращения молекулы $E_{вр}$

и математически выражается как сумма всех указанных выше энергий: $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$.

При этом, если молекула вещества *поглощает* излучение, то ее первоначальная энергия E_0 повышается на величину энергии поглощенного фотона, т. е.:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\text{Уравнение Планка})$$

E – энергия, (Дж; 1 Дж = 1 кг·м·с⁻²)

λ – длина волны – расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания, (нм, мкм, м, Å^0 ($1\text{Å}^0 = 0,1 \text{ нм}$));

ν – частота – число раз в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения (зависит от природы источника излучения), (Гц, МГц, ГГц);

$\bar{\nu}$ – волновое число – число длин волн, укладываемых в единицу длины, (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

h – постоянная Планка ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$);

c – скорость света в данной среде ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ для вакуума).

Из уравнения Планка следует, что чем меньше длина волны λ , тем больше частота колебаний, и значит больше E , т. е. энергия, сообщенная молекуле вещества при взаимодействии с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение, или свет, описывается двумя способами (рис. 2.1):

1. Основанное на волновой теории света, используется для объяснения:
 - отражения и рассеяния электромагнитных излучений;
 - процессов интерференции, дифракции и преломления света.
2. Основанное на корпускулярной природе света – используется для объяснения процессов поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

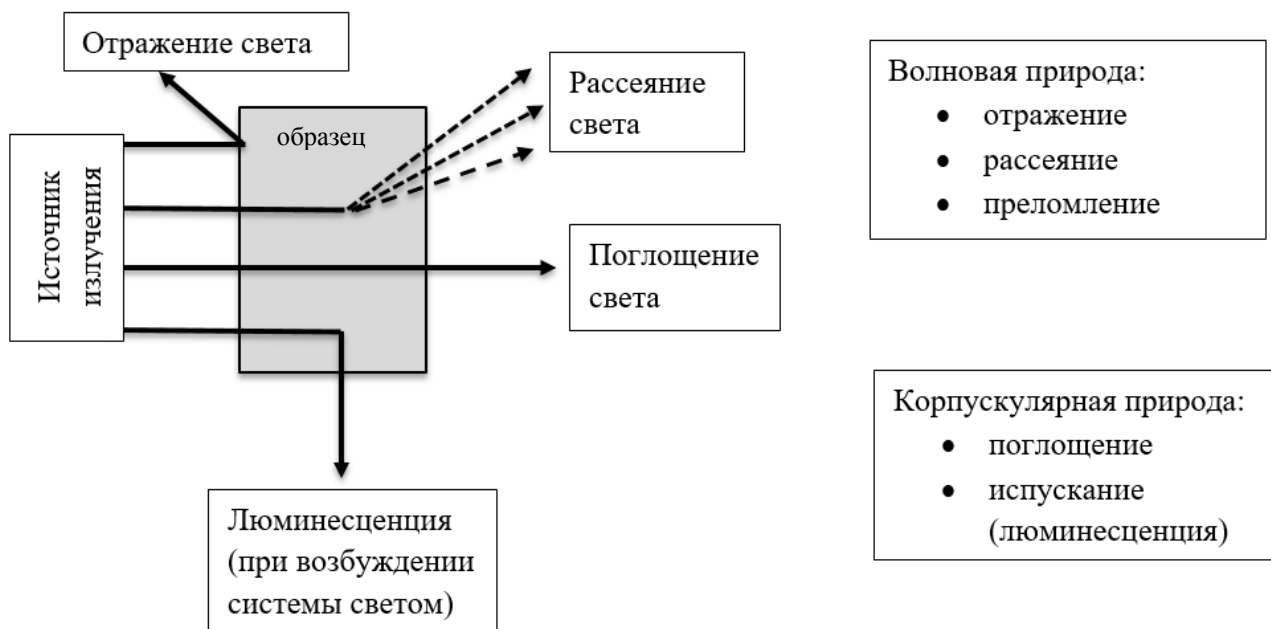


Рис. 2.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.

При возбуждении элементарной системы (ядерной, атомной, молекулярной) происходит:

- поглощение энергии при переходе системы с более низкого энергетического уровня на более высокий (переход R_1);
- излучение части поглощенной энергии в виде света при переходе системы из более высокого энергетического уровня на более низкий (переходы R_2 и R_3) (рис.2.2).

Электромагнитный спектр

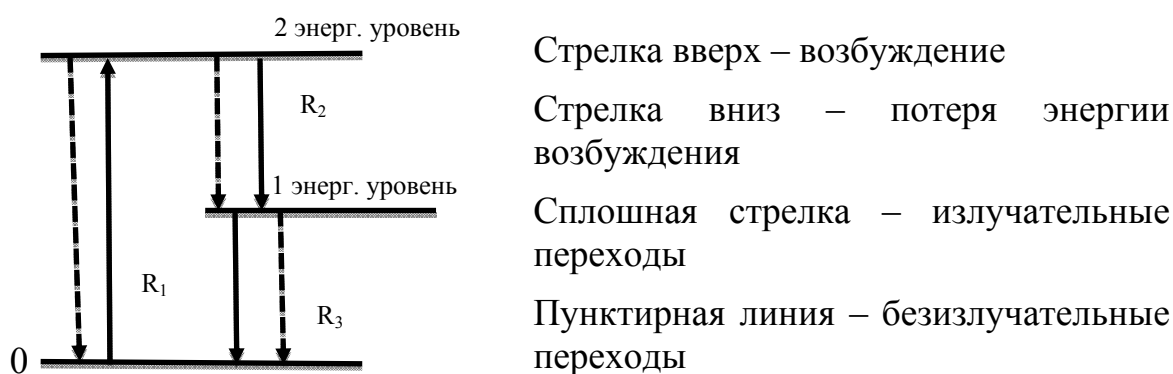


Рис. 2.2. Схематическое изображение элементарной системы.

Рассмотрим, как распространяется волна электромагнитного излучения (рис. 2.3).

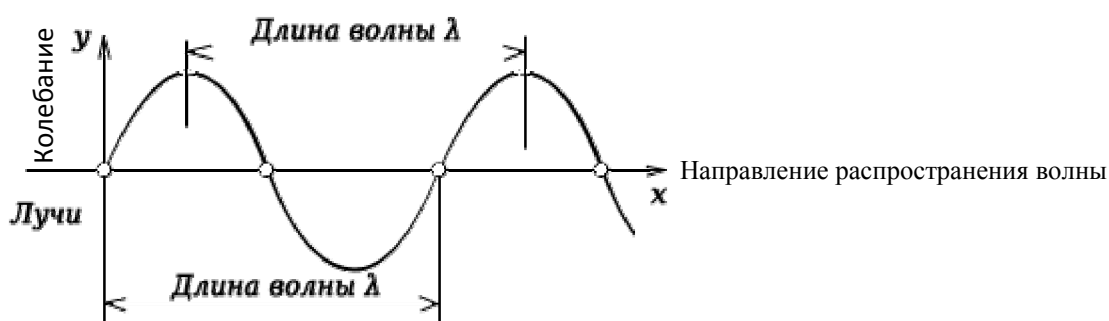


Рис. 2.3. Распространение волны электромагнитного излучения.

Колебания происходят в направлениях, перпендикулярных направлению распространения (рис. 2.3). Рассмотрим таблицу 2.1, объединяющую λ , ν , $\bar{\nu}$ и $E_{\text{излучения}}$ для различных спектральных областей.

**Электромагнитный спектр излучения
(область оптических спектров)**

Спектральная область	λ , нм	$\bar{\nu}$, Гц	E, эВ	Процессы, протекающие в результате поглощения или излучения
УФ: – вакуумная – ближняя	<200 200-400	$>5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	100-10	Электронные переходы
Видимая	400-700	$2,5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^4$	10-1	Электронные переходы
ИК: – ближняя – фундаментальная – дальняя	$700-1,5 \cdot 10^3$ $1,5 \cdot 10^3 - 7,5 \cdot 10^4$ $7,5 \cdot 10^4 - 10^6$	$1,5 \cdot 10^4 - 6,6 \cdot 10^3$ $6,6 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^2$ $1,3 \cdot 10^2 - 10$	1-0,01	Колебания молекул Колебания молекул Вращения молекул

Для описания волн используется:

- длина волны (расстояние, на которое волна распространяется за 1 цикл);
- частота (число циклов в единицу времени).

Для аналитических целей наибольшее значение имеют области:

- 1) УФ – в интервале 200-380 нм (ближняя УФ область, или область кварцевого УФ);
- 2) Видимая – 380(400) – 700(780) нм;
- 3) ИК – ближняя область 780-1500 нм.

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и испускания света свободными атомами в газообразном состоянии, а также их люминесценции.

Важно отметить, что испускание может быть:

- *спонтанным* (самопроизвольным), т. е. происходящим в отсутствие воздействий внешнего излучения, только в силу внутренних свойств атомов и молекул.
- *вынужденным*, т. е. происходящим под действием внешнего излучения.

Поглощение всегда является вынужденным.

Оценить распределение атомов и молекул по состояниям позволяет **закон распределения Больцмана**:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

где N^* – число атомов или молекул, находящихся в возбужденном состоянии; N_0 – число атомов или молекул, находящихся в основном состоянии; g^* и g_0 – статические веса возбужденного и основного состояния; ΔE – разность энергий возбужденного и основного состояний; k – константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Формула Больцмана определяет относительное число атомов (молекул), находящихся в данном состоянии по сравнению с числом атомов (молекул), находящихся во всех других состояниях.

При прохождении через объект белого света, объект поглощает излучение определенных длин волн и пропускает остальное. Это прошедшее через объект излучение воспринимается как цвет. Этот цвет является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

Мы видим объекты окрашенными, потому что они пропускают или отражают только часть видимого света (табл. 2.2).

Белый свет (полихроматическое излучение) – содержит весь спектр длин волн из видимого диапазона.

Непрозрачные объекты поглощают часть излучения и отражают остальную, которая создает цвет объекта.

Таблица 2.2

**Цвета и интервалы длин волн в спектре,
используемые в аналитической практике**

Цвет раствора	Поглощаемая длина волны, нм	Пропущенный цвет (дополнительный)
Желто-зеленый	380-450	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Зелено-синий
Красный	490-500	Сине-зеленый
Пурпурный	500-560	Зеленый
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Зелено-синий	590-625	Оранжевый
Сине-зеленый	625-700	Красный

Молекула может поглощать излучение в результате *3 основных процессов*:

- 1) **вращательных переходов** – молекула вращается вокруг своих различных осей – перейти на более высокий уровень вращательной энергии;
- 2) **колебательных переходов** – атомы или группы атомов колеблются относительно друг друга – перейти на более высокий колебательный уровень;
- 3) **электронных переходов** – электроны молекул могут переходить на более высокие уровни электронной энергии.

Соответствующие переходы могут происходить только при определенном значении длины волн.

Таким образом, в различных частях спектра можно получить различную информацию о состоянии, свойствах и строении веществ.

Три типа внутренней энергии квантуются – энергия может принимать только определенные значения, образуя систему дискретных уровней (рис. 2.4).

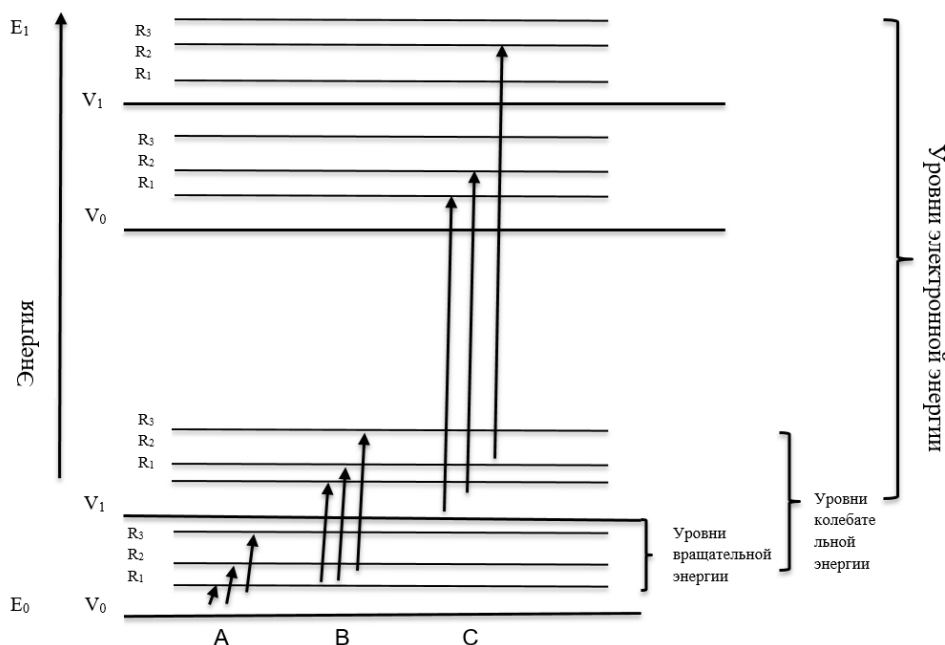
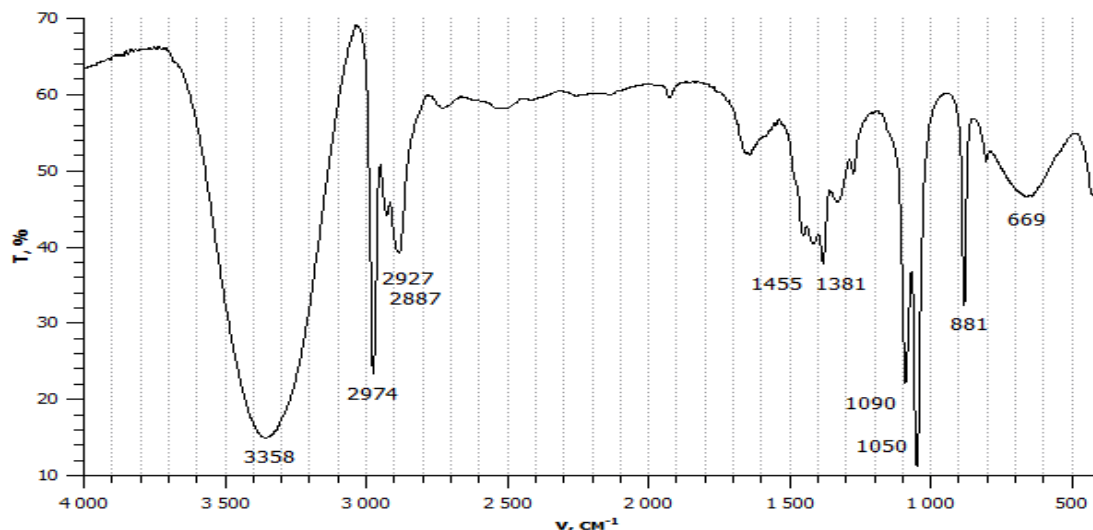


Рис. 2.4. Диаграмма энергетических уровней при поглощении электромагнитного излучения: А – вращательные переходы (дальняя ИК-область), В – вращательно-колебательные переходы (ближняя ИК), С – вращательно-колебательно-электронные переходы (видимая и УФ-области), E_0 – основное электронное состояние, E_1 – первое возбужденное состояние.

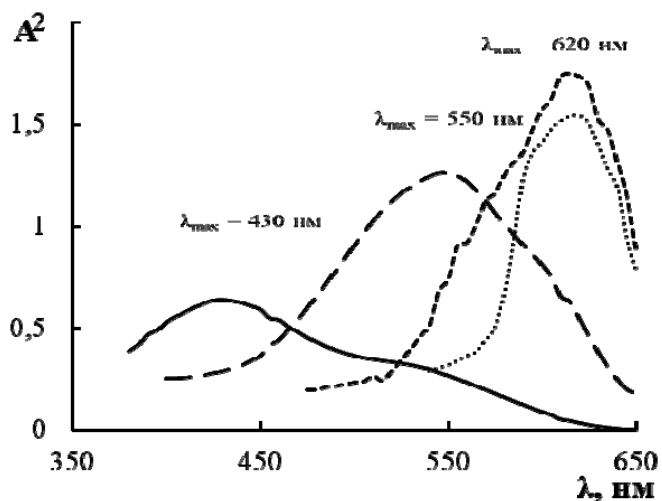
В видимой и УФ-областях спектра электронные переходы обусловлены поглощением излучения особыми группами, связями и функциональными группами, входящими в состав молекулы.

Типичные примеры спектров в различных областях длин волн:

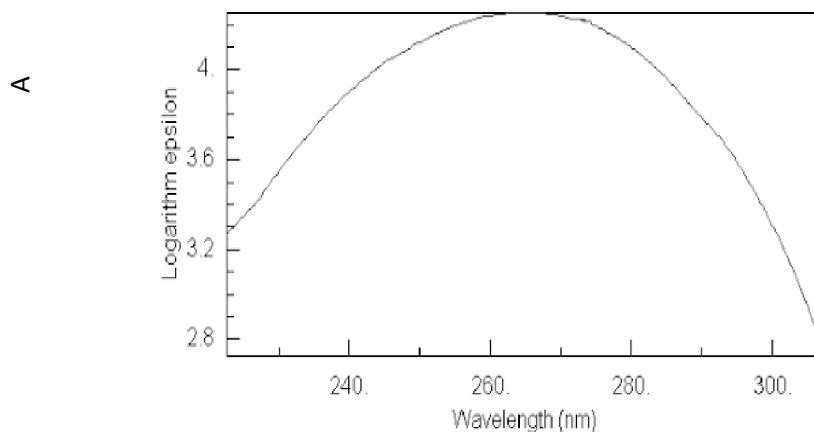
- **ИК спектр** (T – поглощение, ν – волновое число)



- **Видимая область** (A – оптическая плотность, λ – длина волны)



- **УФ-спектр** (A – оптическая плотность, λ – длина волны)



Длина волны соответствует энергии, необходимой для перехода. Интенсивность поглощения определяется вероятностью перехода и полярностью возбужденного состояния (табл. 2.2). Длина волны и интенсивность поглощения зависят от природы группы.

Таблица 2.2

Соответствие между излучением и типом перехода

Излучение	Тип перехода
Микроволновое	Вращательные
ИК-	Вращательные/колебательные
Ближняя ИК-область	Колебательные
Видимое	Электронов валентных орбиталей
УФ-	Электронные

Типы переходов

Электроны в молекуле можно классифицировать по четырем типам:

1. Электроны заполненных оболочек, которые не участвуют в связывании $E_{\text{возб.}}$ *очень высокие – не вносят вклад в поглощение в видимой и УФ-областях;*
2. Электроны ковалентных одинарных связей (σ -связей). Пример: одинарные связи в насыщенных углеводородах.
 $E_{\text{возб.}}$ очень высокие – не вносят вклад в поглощение в видимой и УФ-областях.
3. Электроны свободных (несвязывающих) электронных пар валентной оболочки атомов (n-электроны) Пример: в атомах N, O, S, галогенов.
Электроны могут возбуждаться под действием видимого и УФ-излучения.
4. Электроны π -орбиталей (π -электроны). Пример: электроны в двойных и тройных связях.

Электроны возбуждаются легче всего и обуславливают большинство электронных спектров поглощения в видимой и УФ-областях.

В молекуле присутствуют следующие орбитали:

- заселенные электронами орбитали (n-валентные орбитали).
- незаселенные в нормальном состоянии орбитали, которые называют разрыхляющими орбиталями (энергетические уровни возбужденных состояний). Их обозначают как σ^* - или π^* -орбитали.

При поглощении излучения происходит переход электронов на разрыхляющие орбитали (рис. 2.5).

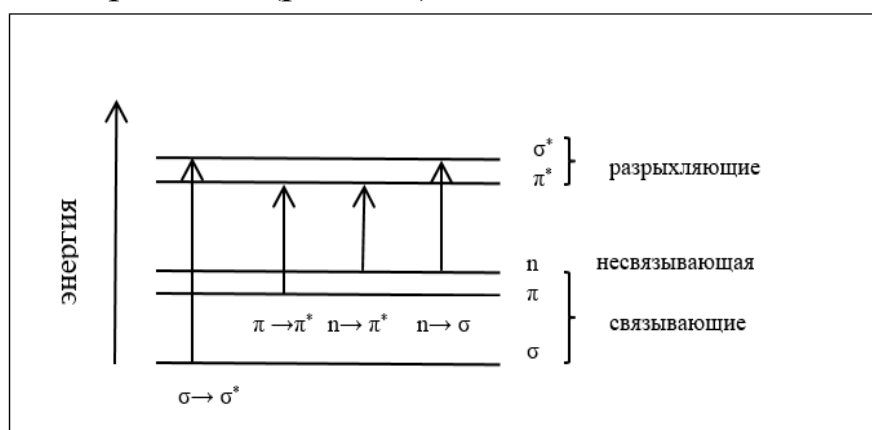
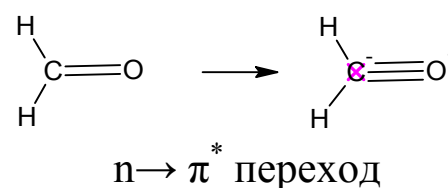
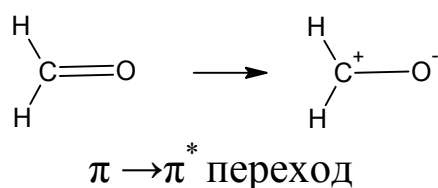


Рис. 2.5. Электронные переходы в молекуле с участием n, σ , π -электронов.

Схемы валентных связей, в которых происходят электронные переходы:



Поглощение изолированными хромофорами:

- **Хромофоры** – поглощающие группы в молекуле.
- **Хромогены** – молекулы, содержащие хромофоры.
- **Ауксохромы** – группы, которые сами не поглощают излучение, но могут усиливать поглощение хромофора или сдвигать полосу поглощения хромофора (при близком расположении в молекуле).

Это могут быть гидроксильная группа, аминогруппа, атомы галогенов (n-π сопряжение).

Классификация изменений в спектрах:

1. *Батохромный сдвиг* – максимум поглощения смещается в сторону более длинных волн.
2. *Гипсохромный сдвиг* – максимум поглощения смещается в сторону более коротких волн.
3. *Гиперхромный эффект* – коэффициент молярного светопоглощения увеличивается.
4. *Гипохромный эффект* – коэффициент молярного светопоглощения уменьшается

1.1. Спектрофотометрия

Спектрофотометрия – метод фотометрического анализа, в котором определение содержания вещества производят по поглощению им монохроматического света в видимой, УФ-, ИК-областях спектра.

Спектрофотометрические методы позволяют:

- проводить количественное определение веществ в широком интервале длин волн (185-1100 нм);
- проводить количественный анализ многокомпонентных систем (одновременно);
- определять состав и константы устойчивости светопоглощающих комплексных соединений.

Аппаратура метода

Для качественного и количественного анализа веществ в спектроскопии используют соответствующие приборы.

Спектральный прибор выбирается в зависимости от характера решаемых экспериментальных задач.

Спектральные приборы классифицируют по следующим признакам:

- по типу оптической системы (мощности двух лучей, падающих и проходящих через объект, могут измеряться как одновременно (двухлучевые приборы), так и по отдельности (однолучевые приборы);
- по рабочей области спектра;
- по принципу действия диспергирующих устройств или способу монохроматизации светового потока (призмные, дифракционные и интерференционные);
- по способу наблюдения и регистрации спектра (визуальные, фотографические и фотоэлектрические).

Приборы, использующие различные методы получения и способы регистрации спектра

Спектрометр или спектрофотометр – это прибор, который позволяет разложить полихроматическое излучение в спектр по длинам волн – соответствующие измерения называют спектрофотометрическими.

Основные блоки спектрофотометра (рис. 2.6):

1. Источник
2. Монохроматор
3. Кювету с образцом
4. Детектор (приемник)
5. Устройство для регистрации

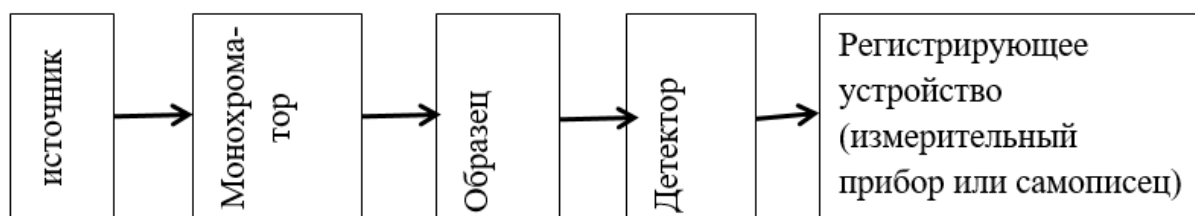


Рис. 2.6. Блок-схема спектрофотометра (образец может устанавливаться до или после монохроматора).

Источник непрерывного излучения в интересующем диапазоне длин волн (табл. 2.3).

Требования к источникам излучения: высокая интенсивность и стабильность излучения. Например, лампы накаливания, используемые в быту.

С изобретением *лазеров* (1960 г.) спектроскопические методы анализа получили еще один источник излучения, который характеризуется:

- высокой интенсивностью;
- узостью светового потока (сотые доли микрометра);
- высокой монохроматичностью (0,01нм и менее);
- когерентностью излучения (т. е. совпадением по направлению и фазе всех испускаемых волн).

Виды лазеров:

- излучающие при одной определенной длине волны;
- с перестраиваемой частотой (лазеры на красителях для видимой части спектра).

Основная часть лазера – активная среда (рабочее тело). Ею может быть: кристалл (рубин), раствор красителя или газ (He, Ne, Kr), полупроводниковый материал. Рабочее тело иногда активируют электрическим разрядом или подводят энергию от внешнего источника излучения.

В аналитической химии *лазеры используют:*

- в качестве источника излучения для спектроскопии высокого разрешения;
- для исследования быстрых процессов.

Таблица 2.3

Источники излучения для оптической спектроскопии

Область спектра	Источник излучения
1) Непрерывный спектр	
Вакуумная УФ	Аргоновые, ксеноновые лампы
УФ	Ксеноновые, водородные, дейтериевые

Область спектра	Источник излучения
Видимая	лампы Вольфрамовые, галогеновые лампы
Ближняя ИК ИК	Вольфрамовые лампы, штифты Нернста, нихромовые излучатели, глобары Штифты Нернста ($ZrO_2+Y_2O_3$), нихромовые излучатели (Ni+Cr), глобары SiC)
2) Полосатый спектр: УФ-видимая	Светодиоды
3) Линейчатый спектр УФ-видимая	Лампы с полным катодом, безэлектродные разрядные лампы

Монохроматор используется для выделения узкого интервала длин волн из спектра источника.

Монохроматор состоит из:

- линз или зеркал для фокусировки излучения;
- входной и выходной щелей для ограничения нежелательного излучения и контроля за спектральной частотой излучения испускаемого монохроматором;
- диспергирующего элемента для разложения в спектр полихроматического излучения источника.

Виды диспергирующих элементов:

- призма;
- диффракционная решетка;
- оптические фильтры (для выделения излучения определенной длиной волны).

Призмы

При прохождении через призму полихроматического (белого) излучения, оно «раскладывается» в спектр по длинам волн (рис. 2.7).

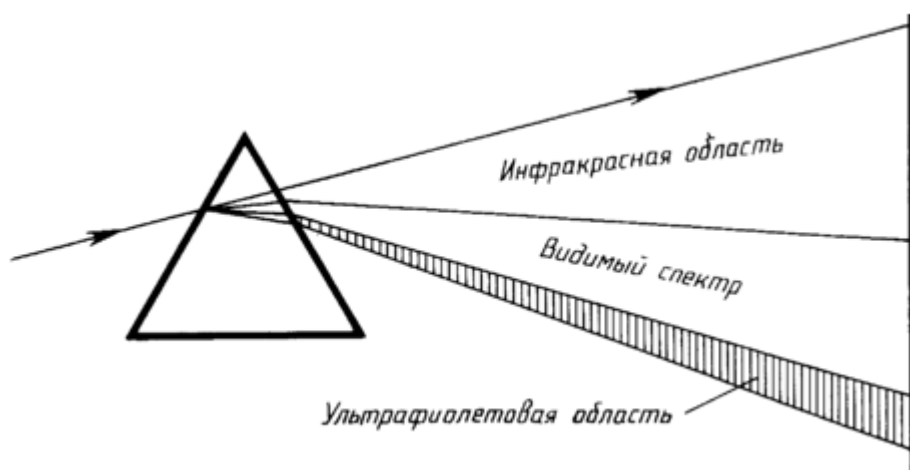


Рис. 2.7. Дисперсия (разложение в спектр) полихроматического света призмой.

Чем меньше длина волны, тем значительнее преломление.

Дисперсия – зависимость показателя преломления света от длины волны (или частоты колебаний).

Впервые исследовал дисперсию Исаак Ньютон. Он заметил, что белый свет, входящий в призму в виде круглого пучка, выходит продолговатой разноцветной полосой. Направив эту полосу на вторую призму, он получил белый свет. Ньютон выделил в белом свете 7 его цветов: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий и фиолетовый.

Поворотом призмы можно направлять излучение с определенной длиной волны на выходную щель, чтобы оно проходило через образец.

Материал для изготовления призм:

- стекло (и линзы из него изготовленные) – используют в видимой области;
- кварц или кварцевое стекло – используют в УФ и видимой областях;
- крупные кристаллы галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов (прозрачных для ИК-излучения) – используют в ИК-области.

Дифракционная решетка

Дифракционная решетка состоит из большого числа параллельных штрихов (углублений), нанесенных на тщательно отполированную поверхность (из алюминия). Штрихи служат центрами рассеяния для лучей, падающих на решетку. В спектре одного порядка получается равномерное смещение по длинам волн, т. е. наблюдается линейная дисперсия. Дифракционные решетки можно использовать во всех спектральных диапазонах (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Сравнение дифракционных решеток и призм

Дифракционные решетки	Призмы
– дешевле	– дороже
– лучше спектральное разрешение	– хуже спектральное разрешение
– дисперсия одинакова во всем диапазоне длин волн	– дисперсия различна в разных спектральных областях
	– бóльшая светосила

Оптические фильтры

Оптические фильтры используют для выделения излучения с определенными длинами волн.

Типы оптических фильтров:

- узкополосные фильтры (изготавливают из стекла с красителем);
- фильтры с крутым срезом (изготавливают из стекла с красителем);
- интерференционные фильтры (2 слоя: стекло + металлическая пленка).

Виды детекторов

Детекторы (приемники) для превращения энергии излучения в электрическую энергию.

Выбор детектора обусловлен длиной волны:

- *фотоэлементы* используют в УФ и видимой областях. Фотоэлемент состоит из катода и анода. Между ними подается

высокое напряжение – возникает электрический ток, который измеряют.

- *Фотоэлектронные умножители (ФЭУ)* более чувствительны к излучению в УФ- и видимой областях, чем фотоэлементы.

ФЭУ состоит из фотоизлучающего катода и ряда электродов. Существуют ФЭУ, чувствительные только в УФ-диапазоне 160-320 нм, которые используют в качестве УФ-детекторов в недиспергирующих системах.

В приборах, которые *регистрируют одновременно весь спектр*, в качестве детекторов используют матрицы (линейки) фотодиодов – сотни фотодиодов, расположенных рядом друг с другом на одном монокристалле кремния (чипе).

- ***ИК-детекторы.*** Поскольку ИК излучение – это тепловое излучение, то можно использовать детекторы, которые преобразуют теплоту в электрический сигнал с помощью термопар, болометров и терморезисторов.

Термопара – состоит из 2 разных металлических проволок (Sb и Bi), соединенных в 2 точках. Когда между этими точками существует разница температур, то возникает разность потенциалов, которую измеряют (термоэлектрическая батарея состоит из 6 термопар в ряд, смонтированных в вакууме).

Болометры и терморезисторы (термисторы) – сконструированы из материалов, сопротивление которых зависит от температуры. Терморезисторы изготавливают из спеченных оксидов кобальта, марганца и никеля.

Самые распространенные детекторы и диапазоны длин волн регистрируемого с их помощью излучения:

- фотоумножители 160-1100 нм;
- линейка фотодиодов на кремниевой основе 180-1100 нм;
- приемники с зарядовой связью (ПЗС) 180-1100 нм;
- кремниевые фотодиоды 350-1100 нм;
- детектор на основе InGaAs 800-1700 нм;
- детектор на основе PbS 1000-3000 нм.

Широкое применение фотоэлектрочелометрии обусловлено:

- возможностью использования недорогой аппаратуры для проведения анализа с достаточной точностью (относительная ошибка 1-3 %);
- наличием фотометрических методик анализа практически для всех элементов периодической системы;
- широким выбором фотометрических методик определения вещества в интервале содержания $10^{-6} - 10^2$ %.

Методы определения концентрации веществ в фотоэлектрочелометрии и спектрофотометрии

- **Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов:**

$$C_x = \frac{A_x C_0}{A_0}$$

A_x , A_0 – оптические плотности исследуемого и стандартного растворов;

C_x , C_0 – концентрации исследуемого и стандартного растворов.

Метод используется при однократных анализах (обязательное соблюдение закона светопоглощения).

- **Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения** (обязательное соблюдение закона светопоглощения). Измеряют $A_{ст}$ (стандартных растворов) с известной концентрацией вещества ($C_{ст}$, моль/л) рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения ($\bar{\epsilon}$):

$$\bar{\epsilon} = \frac{A_{ст}}{C_{ст} \cdot l_{ст}}; \quad C_x = \frac{A_x}{\bar{\epsilon} \cdot l_x}$$

- **Метод градуировочного графика (ГГ).** Измеряют $A_{ст}$ серии растворов с известной концентрацией ($C_{ст}$) при оптимальной длине волны. Строят график $A=f(C)$ (калибровочная кривая). Этот метод используют в дифференциальной фотоэлектрочелометрии.

При выборе интервала концентраций $C_{ст}$ растворов учитывают следующие положения:

- интервал концентраций должен охватывать область возможных измерений концентраций исследуемого раствора;
 - оптическая плотность (A) исследуемого раствора должна соответствовать примерно середине ГГ;
 - обязательно соблюдение основного закона светопоглощения в выбранном интервале концентраций;
 - величина оптической плотности (A) должна находиться в пределах $0,1 \div 0,8$, при этом величина относительной погрешности измерения минимальна.
- **Метод добавок** основан на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества.

$$C_x = C_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x)$$

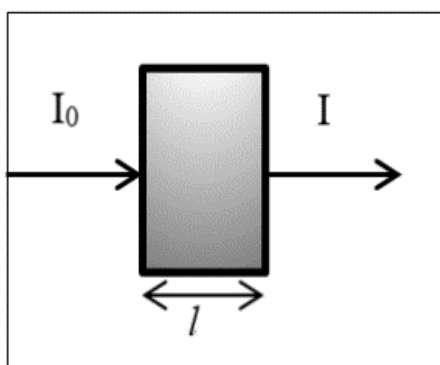
- **Метод фотометрического титрования** основан на получении и дальнейшей обработке графической зависимости в координатах $A = f(V_{p-ра})$.

Законы поглощения излучения

В основе спектрофотометрических методов анализа лежат два основных закона.

1. **Закон Бугера-Ламберта:** относительное количество поглощенного пропускающей средой света не зависит от интенсивности первоначального излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю проходящего монохроматического потока излучения:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl} \text{ или } \frac{I}{I_0} = 10^{-kl}$$



I и I_0 – интенсивность падающего на объект и проходящего через него потока излучения;

l – толщина оптического слоя, см;

k – коэффициент поглощения (соответствует величине, обратной толщине слоя, которая ослабляет интенсивность светового потока в 10 раз).

2. Закон Бера:

Поглощение потока излучения пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит данный поток излучений

$$k = \varepsilon \cdot C$$

k – коэффициент светопоглощения; C – концентрация поглощающих частиц (моль/л); ε – молярный коэффициент светопоглощения.

Основной (объединенный) закон Бугера-Ламберта-Бера:

количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -k \cdot C \cdot l$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ называется абсорбцией или оптической плотностью (A или D).

Основной закон светопоглощения принимает форму:

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

Если концентрация раствора выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, тогда $k = \varepsilon$, и основной закон светопоглощения имеет вид:

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

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, л/(моль·см).

Молярный коэффициент светопоглощения – мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше ε , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ε : при условии, что $C = 1$ моль/л, толщина оптического слоя $l = 1$ см, то $\varepsilon = A$.

Графический смысл ε : $\varepsilon = \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол наклона градуировочного графика.

Величина молярного коэффициента поглощения ε зависит от:

- природы растворенного вещества;
- длины волны монохроматического света;
- температуры;
- природы растворителя.

Молярный коэффициент светопоглощения ε не зависит от концентрации вещества в растворе.

Если концентрация раствора выражена через массообъемную долю вещества в % или количеством граммов вещества в определенном объеме, то k называется удельным коэффициентом поглощения и обозначается $A_{1\text{см}}^{1\%}$:

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A}{C \cdot l}$$

Молярный и удельный коэффициенты поглощения связаны между собой выражением:

$$\varepsilon = A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10},$$

где M – молярная масса определяемого вещества.

Прозрачность или пропускание (T) – отношение интенсивности потока монохроматического излучения, прошедшего через испытуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{или} \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$$

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

Если T выразить в %, то:

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 = \lg T^{-1} + \lg 100 = -\lg T + \lg 10^2 = 2 - \lg T$$

Следовательно, при $T = 1$, $A = 2$.

Для монохроматических потоков излучения соблюдаются следующие графические зависимости (рис. 2.8):

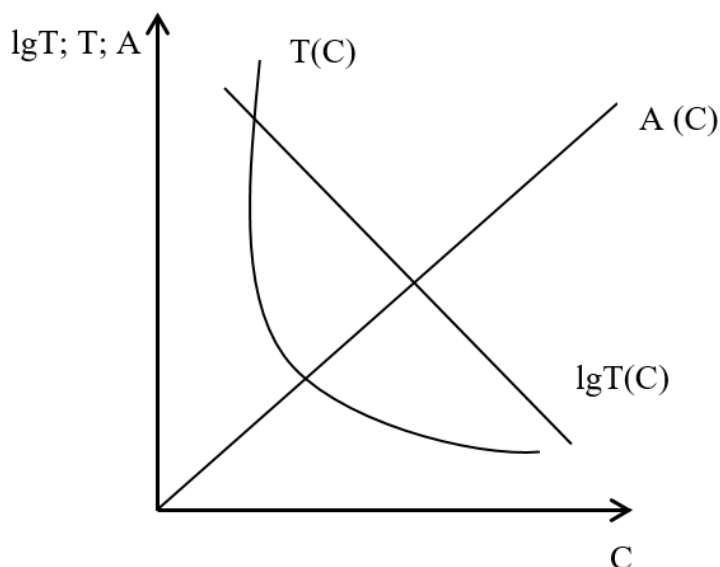


Рис. 2.8. Зависимость A (T , $\lg T$) от концентрации раствора C . $A = f(C)$ прямолинейная зависимость; $T = f(C)$ экспоненциальная зависимость; $\lg(T) = f(C)$ прямолинейная зависимость.

Закон аддитивности

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

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \epsilon_i c_i$$

Причины несоблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера (химические и инструментальные факторы):

1. Недостаточная монохроматичность света (особенно выражен этот эффект на краях полосы поглощения) – работают на λ_{max} .
2. Протекание в растворе побочных реакций частиц между собой или с растворителем (ассоциация, гидратация, ионизация, гидролиз, полимеризация, комплексообразование и др.).
3. Светопоглощение растворов зависит от рН раствора и при его изменении может меняться.
4. Степень ионизации слабого электролита.
5. Форма существования ионов, что приводит к изменению светопоглощения.
6. Состав образующихся окрашенных комплексов.
7. Закон применим для разбавленных ($C < 0,01 \text{ M}$) растворов, и область его применения ограничена.

Интенсивность окраски растворов измеряют следующими методами:

1. Субъективными (визуальными) методами колориметрии;
2. Объективными (фотоколориметрическими) методами.

Визуальная колориметрия

Визуальными называют такие методы, при которых оценку интенсивности окраски исследуемых растворов делают невооруженным глазом.

К визуальным методам относят:

- метод стандартных серий;
 - метод колориметрического титрования (или дублирования);
 - метод уравнивания.
- **Метод стандартных серий** – интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окраской серии специально приготовленных стандартных растворов ($l = \text{const}$),
 - **Метод колориметрического титрования (или дублирования)** – сравнивают окраску анализируемого раствора с окраской другого раствора – контрольного.

Контрольный раствор содержит все компоненты исследуемого раствора, кроме определяемого вещества, и все использовавшиеся при подготовке пробы реактивы. К контрольным растворам прибавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества до тех пор, пока интенсивность его окраски и анализируемого раствора не будут одинаковы.

- **Метод уравнивания** – подобие окрасок достигается изменением толщины слоев окрашенных растворов (используют колориметры сливания и погружения).

Достоинства визуальных методов:

- простота техники определения – нет необходимости в сложном дорогостоящем оборудовании;
- глаз наблюдателя может оценить, как интенсивность, так и оттенки окраски растворов.

Недостатки визуальных методов:

- необходимо готовить стандартный раствор или серии стандартных растворов;
- невозможно сравнивать интенсивность окраски раствора в присутствии других окрашенных веществ;
- при длительном сравнении интенсивности окраски глаз человека утомляется – ошибка определения увеличивается;
- глаз человека не столь чувствителен к небольшим изменениям оптической плотности как фотоэлектрические устройства – невозможно обнаружить разницу в концентрациях до 5 относительных процентов.

1.2. Фотоэлектроколориметрия

Фотоэлектроколориметрия применима для измерения поглощения света или пропускания окрашенными растворами.

Перевод определяемого компонента в соответствующую аналитическую форму (комплексы с неорганическими или органическими лигандами) выполняют с помощью фотометрических реакций.

Химические соединения, у которых растворы имеют окраску, анализируют по собственному поглощению (пример: KMnO_4 , соли меди, дихромат натрия, органические реактивы и т. д.)

Реакции, используемые в фотометрии

Требования к реакциям:

- высокая чувствительность;
- избирательность;
- скорость протекания;
- образование достаточного количества продукта реакции;
- стабильность во времени продукта реакции.

Из всех типов реакций А. К. Бабко предложил выделить следующие:

1. Реакции образования комплексных соединений с неорганическими лигандами:

- тиоцианаты (определ. Fe, Co, Mo, W, VO_2^{2+} , Re, Nb);
- галогениды (Bi, Tl, Cu, Fe);
- аммиакаты и комплексы с органическими аминами (Cu, Fe, Co, Ni);
- пероксидные комплексы металлов (Ti, V, Mo, Nb);
- гетерополикислоты (P, S, As, V, W).

2. Реакции образования комплексных соединений с органическими лигандами:

- хелатные соединения с фенолами и оксикислотами;
- красители, который содержит ОН группу (ализарин, алюминон, эриохромцианин);
- комплексные соединения с окрашенными реагентами с фенольной и азотсодержащей группами (о-оксихинолин, ксиленоловый оранжевый);

- азо-и азометиновые красители (ПАН, ПАР);
 - оксимную или нитрозо-группу (нитрозо-R-соль);
 - серосодержащие группы;
 - реакции образования разнолигандных комплексных соединений $MeZY$.
3. Реакции образования комплексных соединений, содержащие разные металлы (разнометалльные) $Me-Me'-L$.
 4. Реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений и соединений абсорбционного характера (Al^{3+} или Zr^{IV} с ализарином, магний с магнизоном).
 5. Реакции окисления-восстановления (Mn, Cr, Ni, As, I, Br^- и др.).
 6. Реакции синтеза и разрушения органических соединений (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).
 7. Аквакомплексы металлов (Cu, Ni, Co, Cr).

Оптимизация условий фотометрического определения

Наиболее важные условия, которые необходимо оптимизировать, следующие:

- оптимальное значение pH раствора;
- оптимальная концентрация реагента (рис. 2.9);

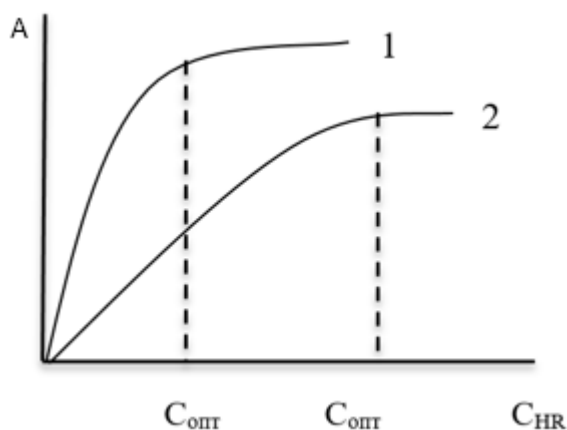


Рис. 2.9. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации реагента (1 – образование устойчивого комплекса; 2 – образование малоустойчивого комплекса).

- выбор длины волны, при которой максимально поглощает анализируемое соединение.

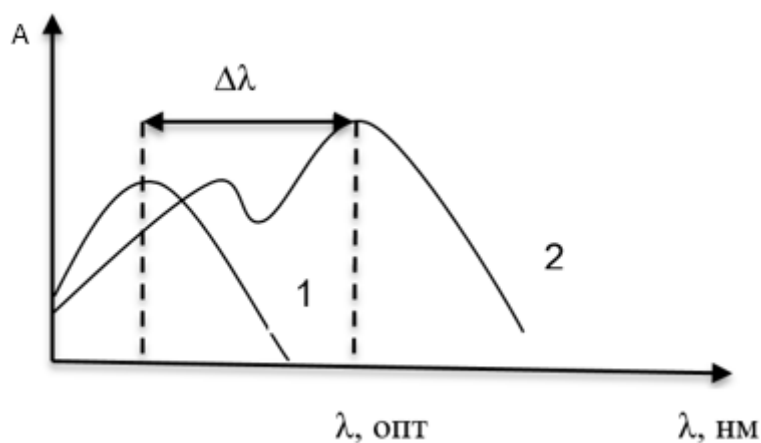


Рис. 2.10. Спектры поглощения анализируемых соединений (1 – поглощение исходного реагента; 2 – поглощение аналитической формы).

$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ – характеризует чувствительность определения, $\Delta\lambda$ – поглощение между максимумами полос поглощения аналитической формы и исходного реагента, которую называют *контрастностью цветной реакции*. $\Delta\lambda$ характеризует селективность определения.

- *кюветы для образцов*. Кюветы для образца (обычно раствора) должны быть прозрачные в исследуемом диапазоне длин волн. Для изготовления кювет используют те же материалы, что и для оптических деталей. Кювету подбирают таким образом, чтобы для самого концентрированного раствора (с наибольшей окраской) значение $A = 0,2 \div 0,7$ (в этом диапазоне A - минимальная ошибка при определении).

Таблица 2.5

Материалы, используемые для изготовления кювет

Область излучения	Материал кюветы	Рекомендуемая длина кюветы
УФ	Кварц	0,1 – 1 см
Видимая область	Стекло, кварц	0,1 – 1 см
ИК –		
800-1100 нм	Кристаллы	5 - 10см
1100-3000 нм	солей	0,1 - 2 см

Все измерения А исследуемого раствора производят относительно *раствора сравнения* или “*нулевого раствора*”, при приготовлении которого используются реактивы и кюветы аналогичные применяемым для исследуемого раствора.

Применение некоторых методов спектрофотометрии в аналитической практике

В современной аналитической практике наибольшее применение находят следующие методы спектрофотометрического анализа:

- экстракционно-фотометрический метод;
- дифференциальный спектрофотометрический метод;
- метод спектрофотометрии в ИК-области;
- метод спектроскопии диффузного отражения;
- метод цветометрии.

- ***Экстракционно-фотометрический метод*** основан на сочетании экстракции определяемого веществ с последующим фотометрическим определением.

Метод применяют при анализе сложных смесей при определении малых количеств одних веществ в присутствии больших количеств других; определение примесей в присутствии основных компонентов; трудно непосредственно определить вещества в смеси.

- ***Дифференциальный спектрофотометрический метод*** применяют для повышения воспроизводимости результатов анализа в случаях: определения больших количеств веществ; для устранения влияния мешающих компонентов; для исключения поглощения избытка реагента при определении; если не соблюдается основной закон светопоглощения при больших концентрациях определяемых веществ; если значение оптической плотности выходит за пределы регламентируемого значения или шкалы прибора, а дальнейшее разбавление пробы нежелательно.

Дифференциальный спектрофотометрический метод позволяет увеличить интервал определяемых концентраций веществ в 2 раза. Оптическую плотность анализируемых растворов измеряют по отношению к окрашенному раствору определяемого компонента известной концентрации (раствор сравнения).

Измеряют относительную оптическую плотность ($A_{\text{относ}}$):

$$A_{\text{относ}} = A_x - A_0 \text{ (если } A_x > A_0\text{); } A_{\text{относ}} = A_0 - A_x \text{ (если } A_0 > A_x\text{)}.$$

Использование метода спектрофотометрии в ИК-области спектра

Методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением ИК-области спектра, являются абсорбционными и основаны на поглощении излучения. Для характеристики энергии фотона в ИК-области используют волновое число $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (см^{-1}); $\bar{\nu}$ - число длин волн, укладывающихся на отрезке 1 см.

Поглощение ИК-излучения связано с увеличением колебательной и вращательной энергии ковалентной связи (если оно приводит к изменению дипольного момента молекулы). Почти все молекулы с ковалентными связями способны к поглощению в ИК-области. Регистрируют спектры в координатах: Пропускание (%) = $f(\bar{\nu})$.

ИК-спектры используют для:

- установления природы вещества.
- исследования структуры вещества.

Для идентификации веществ по их ИК-спектрам используют специальные атласы, в которых приведены спектры поглощения многих веществ, в основном органических.

Среднюю ИК-область не используют, т.к. интенсивность источников излучения и чувствительность детекторов здесь невелика, из-за недостаточной монохроматизации излучения, а, следовательно, не соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. В ближней ИК-области измерения обычно проводятся в отраженном свете (метод ТФС).

1.3. Метод спектроскопии диффузного отражения. Метод цветометрии

В методе спектроскопии диффузного отражения твердофазной спектрофотометрии (ТФС) измеряют количество света, прошедшего или отраженного от образца. При исследовании непрозрачных образцов вместо кюветы используется устройство для измерения отраженного света (рис. 2.11):

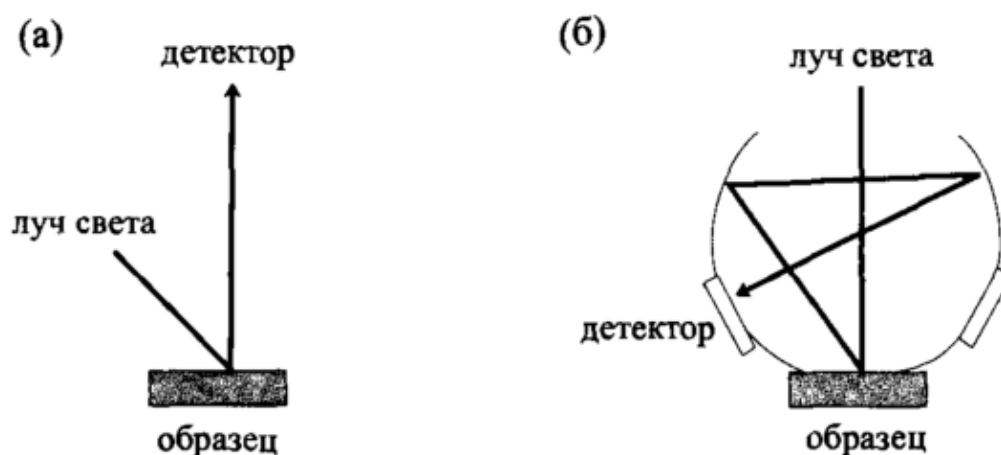


Рис. 2.11. Устройство для спектроскопических измерений в отраженном свете: а) облученные пробы под углом 45° , измерения под углом 0° к вертикали; б) измерение с помощью фотометрической сферы.

В качестве образца сравнения используется сильно рассеивающий непоглощающий материал (порошок BaSO_4 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Количество света, отраженного твердым образцом в методе ТФС выражают следующим соотношением:

$$R = \frac{I}{I_0}$$

R – диффузное отражение; I и I_0 – интенсивность отраженного от образца и падающего на образец света.

Наиболее общая теория спектроскопии диффузного отражения развита Кубелкой и Мунком.

Для слоя бесконечной толщины, состоящего из частиц с диаметром несколько мкм для окрашенных порошкообразных

материалов, получено уравнение, связывающее R с оптическими характеристиками образца

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\beta}{S} \quad (1)$$

F – функция Кубелки-Мунка; R – диффузное отражение; S – коэффициент рассеяние света; β – коэффициент поглощения.

Для слабопоглощающих образцов, содержащих сорбированные соединения:

$$\beta = 2,3 \cdot \varepsilon C \quad (2)$$

β – коэффициент поглощения; ε – молярный коэффициент поглощения сорбата; C – концентрация сорбата.

Подставив выражение (2) в (1) и получим

$$F = \frac{2,3\varepsilon \cdot C}{S}$$

Функция Кубелки-Мунка линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает со спектром его поглощения в растворе.

Метод ТФС позволяет получать спектры диффузного отражения, которые используют для идентификации твердых непрозрачных окрашенных образцов (пигментов, порошков, слоев краски, поверхностей металлов).

Важная область применения отражательной спектроскопии – объективная оценка света различных предметов. С помощью отражательной спектроскопии контролируют окраску любых промышленных изделий. На практике для этой цели используют различные цветовые шкалы, а также метод цветометрии.

Метод цветометрии

Цветометрия – наука о способах измерения цвета и его количественного выражения.

Цветометрические исследования систем проводят с использованием цветовых уравнений:

$$M = xX + yY + zZ$$

$$M = rR + gG + bB$$

M – цвет; x, y, z, r, g, b – координаты цветности; X, Y, Z, R, G, B – координаты цвета в системе XYZ и RGB.

Систему RGB – используют для построения колориметрических шкал, а систему XYZ – для цветовых расчетов.

При регистрации света M определяют следующие аналитические параметры:

• цветовое различие по светлоте	$\Delta L = L_0 - L$
• цветовое различие по насыщенности	$\Delta S = S - S_0$
• цветовые координаты	$\Delta a = a - a_0; \Delta b = b - b_0$
• разнооттеночность – характеризует показатель цветового различия	$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$
• цветовое различие по цветовому тону	$\Delta T = (\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta S^2)^{1/2}$
• показатель белизны	$W = 100 - \Delta E$

где L, a, b, S – координаты цвета исследуемого образца;

L_0, a_0, b_0, S_0 – координаты цвета исследуемого образца сравнения.

Метод цветометрии в аналитической практике применяют для:

- изучения кислотно-основных свойств реагентов (красителей) и определение их констант ионизации в растворах (на поверхности сорбента).
- построения равноконтрастных тест-шкал при определении ионов металлов.
- прогнозирования влияния органических растворителей на химико-аналитические характеристики окрашенных комплексов.
- определения ионов металлов при совместном присутствии (без маскирования и разделения).

1.4. Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ (ЛА) основан на визуальном наблюдении или измерении интенсивности свечения (люминесценции), испускаемого атомами, молекулами или ионами при их возбуждении разными видами энергии.

Люминесценцию наблюдают в видимой, УФ и ИК областях спектра.

Классификация видов люминесценции

1. По источнику возбуждения различают:

- *фотолюминесценция* - свечение, которое возникает под действием световых лучей оптического диапазона частот (УФ и видимых);
- *катодолюминесценция* - свечение под действием катодных лучей. Катодные лучи также называют электронными пучками-это поток электронов, излучаемых катодом в вакуумной трубке;
- *радиолюминесценция* под действием разных видов радиоактивного излучения;
- *рентгенолюминесценция* - свечение за счёт рентгеновских лучей;
- *хемилюминесценция* - свечение за счёт энергии химических реакций;
- *кандолюминесценция* - свечение при термическом возбуждении;
- *ионолюминесценция* - свечение под действием потока ионов щелочных металлов в вакууме;
- *сонолюминесценция* - свечение, инициированное ультразвуком.

Источниками возбуждения могут быть:

- свет (фотолюминесценция);
- механические деформации при трении (триболюминесценция);
- пучок электронов;
- химические реакции;
- рентгеновские лучи.

2. По механизму свечения. С. И. Вавилов и В. Л. Лёвшин предложили различать два типа люминесценции:

- *свечение дискретных центров* (молекулярная люминесценция) поглощающими и пропускающими центрами являются одни и те же частицы (атомы, молекулы, ионы);
- *рекомбинационное свечение* - поглощение энергии возбуждения происходит одними частицами, а испускание - другими.

Люминесценцию характеризуют:

- выходом люминесценции;
- спектрами поглощения и люминесценции.

Выход люминесценции

Величина **выхода люминесценции (В)** характеризует эффективность трансформации возбуждающего света в свет люминесценции.

Энергетическим выходом люминесценции называют отношение излучаемой веществом энергии к поглощенной энергии возбуждения, за счет которой возникает люминесценция.

$$V_э = \frac{E_в}{E_п}$$

Квантовый выход люминесценции - это отношение числа квантов люминесценции, излученных веществом, к числу поглощенных квантов возбуждающего света:

$$V_к = \frac{N_в}{N_п}$$

Выход люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света, концентрации люминесцирующего вещества, посторонних примесей, температуры. Уменьшение величины выхода люминесценции под влиянием этих факторов называется тушением (гашением) люминесценции. Наибольшее влияние оказывает концентрация вещества (используют понятие «пороговой» концентрации).

$$V_к = B_0 \cdot e^{-k(C-C_0)}$$

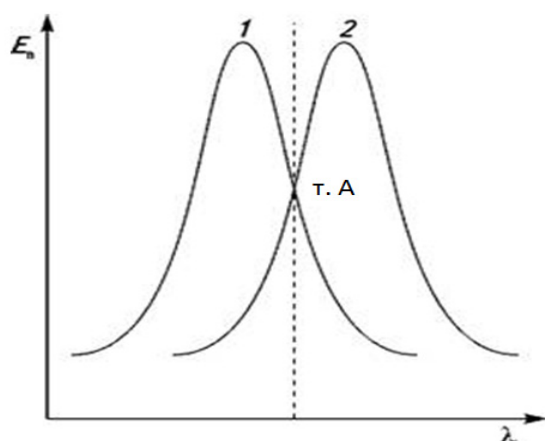
B_0 – выход люминесценции при бесконечном разбавлении;
 $B_к$ – константа при $C \leq C_0$; k - константа для различных веществ.

Чем больше величина выхода люминесценции, тем чувствительнее аналитическая реакция, основанная на излучении этого вещества.

Спектры поглощения и люминесценции у многих веществ тесно связаны между собой и подчиняются ряду важных закономерностей или правил.

Правило Левшина

Зеркальное подобие спектров поглощения и излучения веществ. Спектры поглощения и излучения изображённые функциями, оказываются зеркально-симметричными относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров (рис. 2.12).



Точка А - соответствует возбуждению электрона и излучению кванта (без потерь на безизлучательные переходы).

Рис. 2.12. Зеркальная симметрия спектров люминесцирующих веществ: 1 - спектр поглощения; 2 - спектр излучения.

В аналитической химии люминесценцию применяют:

- для качественного анализа (идентификации соединений по спектрам);
- для количественного анализа.

Для количественного определения веществ в диапазоне концентраций $C_{в-в} = 10^{-7} - 10^{-4}$ моль/л с помощью люминесценции применяют уравнение:

$$F = I_0 \cdot 2.3\varepsilon \cdot bC\varphi$$

F – интенсивность люминесценции (квант/с); I_0 – интенсивность возбуждающего света (квант/с); ε – молярный коэффициент поглощения (л/моль·с); b – толщина люминесцентного слоя (см); C –

концентрация раствора (моль/л); ϕ – квантовый выход люминесценции, зависящий от природы вещества.

$$F = kC \quad \text{при} \quad I_0, \varepsilon, b, \phi = \text{const}$$

При $C_{\text{в-в}} \geq 10^{-4}$ моль/л – линейная зависимость нарушается, так как происходит концентрационное гашение люминесценции.

На интенсивность люминесценции влияет:

- природа вещества;
- температура (при повышении температуры выход и интенсивность люминесценции снижается – температурное гашение люминесценции);
- рН среды;
- присутствие в растворе побочных веществ.

Количественный люминесцентный анализ необходимо проводить при невысоких температурах и определенном рН.

Одним из видов люминесценции является флуоресценция. Флуоресценцией называют излучательный переход возбуждённого состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня S_1 в основное состояние S_0 .

Аппаратура метода флуоресценции

Для измерения интенсивности флуоресценции используют флуориметры (рис. 2.13).

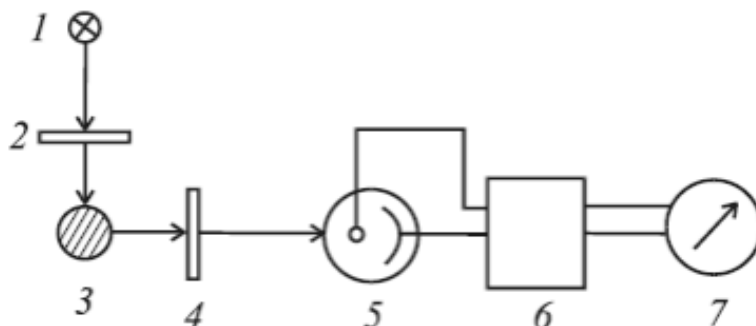


Рис. 2.13. Принципиальная схема флуориметра

1. Источник УФ излучения (ртутно- кварцевая лампа);

2. Светофильтр;
3. Кювета с раствором;
4. Светофильтр;
5. Фотоумножитель (преобразуют световую энергию в электрическую сигнал);
6. Электронный усилитель;
7. Миллиамперметр.

Метод флуоресценции применяют в следующих вариантах:

1. Для определения малых концентраций неорганических и органических веществ (антибиотиков, витаминов, гормонов и др.);
2. Метод объемного титрования с использованием люминесцентных индикаторов;
3. Метод люминесцентной хроматографии;
4. Экстракционно-люминесцентный метод анализа.

1.5. Нефелометрия. Турбидиметрия.

Поляриметрия. Рефрактометрия.

К методам, основанным на измерении интенсивности света при взаимодействии с суспензиями, относятся нефелометрия и турбидиметрия.

Нефелометрия

Метод определения концентрации основан на измерении интенсивности света I_p , рассеянного взвешенными частицами, которая пропорциональна концентрации взвешенных частиц (C).

$$I_p = k \cdot C$$

Для двух мутных сред с частицами одинаковой формы и размеров отношение интенсивности рассеянного света пропорционально отношению концентраций раствора.

$$\frac{I_p^1}{I_p^2} = \frac{C_1}{C_2}; \quad C_1 = \frac{I_p^1 \cdot C_2}{I_p^2}.$$

Турбидиметрия

Метод определения концентрации основан на измерении интенсивности света, прошедшего через среду, содержащую взвешенные частицы (суспензии, эмульсии).

$$S = A = \lg \frac{I_0}{I} = -k \cdot l \cdot C,$$

где S – мутность раствора (соответствует оптической плотности (A)) и определяется по закону Бугера-Ламберта-Бера); k – коэффициент мутности раствора; l – толщина слоя; C – концентрация взвешенных частиц. Уравнение справедливо только для очень разбавленных суспензий.

К методам, основанным на явлении поляризации молекул под действием светового излучения, относятся методы поляриметрии и рефрактометрии.

Поляриметрия

Метод основан на измерении угла вращения плоскости поляризации (α) поляризованного луча света, прошедшего через оптически активную среду.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C},$$

где $[\alpha]_D^{20}$ – величина удельного вращения (const); α – измеренный угол вращения в градусах; l – толщина слоя, в дм; C – концентрация раствора, в г/100 мл. α зависит от: природы растворителя; концентрации оптически активного вещества (C); толщины слоя оптически активного вещества (l).

Условия измерения $[\alpha]_D^{20}$: $t^\circ = 20^\circ\text{C}$; $\lambda = 589,3$ нм.

Прибор для измерения α – поляриметр.

Точность измерений $\pm 0,02^\circ$.

Рефрактометрия

Метод основан на измерении относительного показателя преломления света (n) исследуемым веществом.

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta},$$

где n – отношение скорости распространения света в воздухе (V_1), или синуса угла падения ($\sin \alpha$) к скорости света в анализируемом растворе (V_2) или синусу угла преломления ($\sin \beta$) в анализируемом растворе. Принято представлять значение n при определенных условиях: $t^\circ = 20^\circ\text{C}$; $\lambda = 589,3$ нм (желтая линия натрия). Прибор для измерения n – рефрактометр. Точность измерений $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. При этом показатель преломления обозначают n_D^{20} .

2. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Основаны на использовании спектров атомов и электронных переходов в них - внешних (оптических) и внутренних.

Рассмотрим подробнее методы атомной оптической спектроскопии: **атомно-эмиссионной (АЭС) и атомно-абсорбционной (ААС).**

2.1. Атомно-эмиссионный метод

Метод АЭС основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

Интенсивность излучения I прямо пропорциональна числу возбужденных частиц N^* , следовательно термодинамическое равновесие системы описывается законом распределения. Согласно закону распределения Больцмана между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость:

$$I = aC,$$

где I - интенсивность испускания; C - концентрация; a - коэффициент, зависящий от условий процесса.

Приведенное равенство соблюдается, если правильно выбраны условия атомизации и измерения аналитического сигнала.

В реальных условиях АЭС анализа равенство часто нарушается из-за разнообразных побочных эффектов оптической или физико-химической природы (рис. 2.11).

Спектральные помехи

Нарушение зависимости между интенсивностью и концентрацией связано со следующими побочными эффектами:

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ - вызваны взаимодействием вещества с излучением:

- **Самопоглощение** - это явление которое обусловлено поглощением возбужденными атомами элемента части излучения возбужденных атомов, что обуславливает уменьшение регистрируемой интенсивности.

Для учета влияния самопоглощения используется уравнение Ломакина-Шайбе:

$$I = aC^b$$

b – параметр, характеризующий степень самопоглощения, является функцией концентрации (при повышении концентрации изменяется от 1 до 0). В узком диапазоне концентраций b – константа, тогда:

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

Зависимость интенсивности и эмиссионной спектральной линии от концентрации определяемого элемента можно описать с помощью графических зависимостей на рис. 2.14.

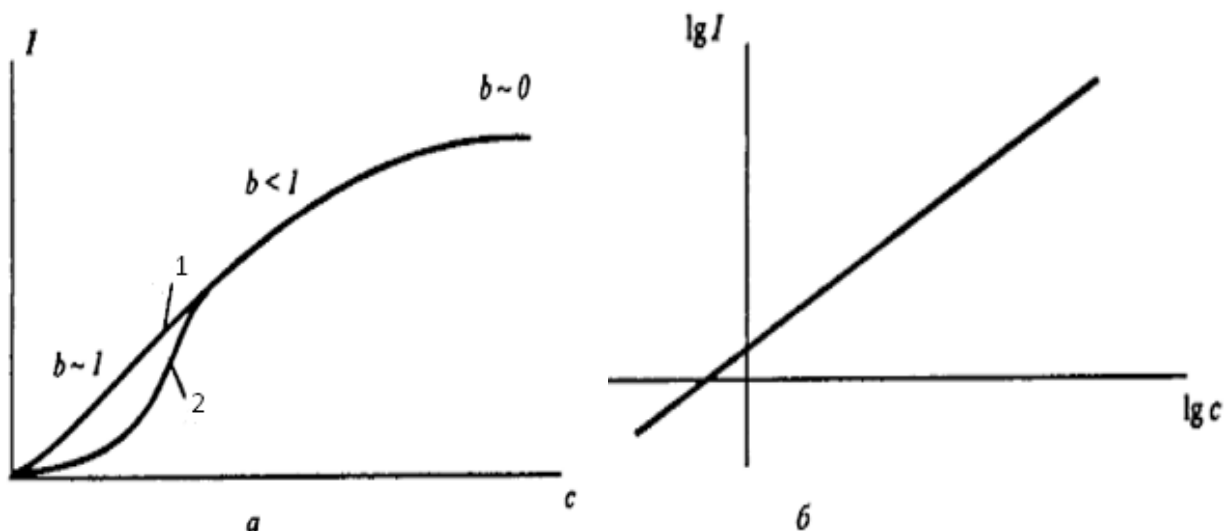


Рис. 2.14. Зависимость интенсивности и эмиссионной спектральной линии от концентрации определяемого

элемента. (а): 1 – без учета ионизации; 2 – с учетом ионизации; (б) - в билогарифмических координатах.

- **Излучение и поглощение фона (фоновое излучение)** - при высокой температуре вместе со свободными атомами в атомизаторе могут возбуждаться и многоатомные частицы (молекулы, свободные радикалы) и испускать фоновое излучение в оптическом диапазоне.

Фоновое излучение можно учесть путем измерения его интенсивности при длине волны в непосредственной близости от излучаемой спектральной линии и вычесть её из интенсивности спектральной линии.

- **Наложение атомных спектральных линий** обусловлено наличием в спектрах испускания элементов очень большого числа линий, отвечающих различным переходам из возбужденных состояний в состояния с меньшей энергией (существует высокая вероятность наложения спектральных линий различных элементов друг на друга). Для анализа используют линии спектра, свободные от наложений.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОМЕХИ - связаны со взаимодействием веществ между собой; низкой эффективностью распыления; неполнотой испарения пробы и другими физическими и химическими причинами.

- **Физико-химические помехи.** Основные физические и химические факторы, влияющие на концентрацию возбужденных частиц в атомизаторе:
 - *температура атомизатора* (влияет на полноту атомизации пробы, степень ионизации определенного элемента);
 - *полнота испарения и атомизации пробы* (для повышения атомизации можно вводить добавки, например, поверхностно-активные вещества, уменьшающие вязкость и поверхностное натяжение раствора, способствуют диспергированию раствора);

- *ионизация* (процесс ионизации конкурирует с процессом возбуждения, следовательно, снижает величину аналитического сигнала).

Таким образом, *физико-химические помехи в АЭС вызывают:*

- снижение чувствительности определения;
- ухудшение правильности результатов;
- ухудшение воспроизводимости результатов;
- нарушение линейности градуировочного графика.

Основные приёмы подавления физико-химических помех:

- 1. Изменение температуры атомизатора.** Увеличение температуры приводит к увеличению атомизации и возбуждению атомов, но повышается степень ионизации атомов. Для каждого элемента существует своя оптимальная температура атомизации в АЭС.
- 2. Использование спектроскопических буферов** - это вещества, добавляемые к пробе с целью смещения физико-химических равновесий в газовой фазе в нужном направлении и увеличения аналитического сигнала.
- 3. Обжиг, обыскривание** - приёмы подавления матричных эффектов, используемые при анализе твердых образцов с использованием электроразрядных атомизаторов. В случае дугового разряда этот приём называется обжигом; в случае искрового разряда - обыскриванием.
Сущность обжига и обыскривания заключается в кратковременном пропускании разряда через анализируемый образец - так удаляются мешающие компоненты (более летучие, чем определяемые) и, как следствие, уменьшаются матричные эффекты и улучшается правильность результатов.

Атомизаторы метода АЭС

Основные типы источников атомизации и возбуждения в методе АЭС приведены в таблице 2.6.

В методе АЭС используют атомизаторы, значительно различающиеся по своей температуре, при которой происходит атомизация, что влияет на:

- физико-химическое состояния анализируемого вещества;
- величину аналитического сигнала;
- метрологические характеристики методики.

Таблица 2.6

Основные типы атомизаторов в АЭС

Тип источника атомизации	T, °C	Состояние пробы	$c_{min}, \%$	s_r
Пламя	1500-3000	Раствор	$10^{-7} - 10^{-2}$	0,01-0,05
Электрическая дуга	3000-7000	Твердая	$10^{-4} - 10^{-2}$	0,10-0,20
Электрическая искра	~10000-12000	Твердая	$10^{-3} - 10^{-1}$	0,05-0,10
Индуктивно связанная плазма (ИСП)	6000-10000	Раствор	$10^{-8} - 10^{-2}$	0,01-0,05

Пламя

Вариант АЭС с атомизацией в пламени называют методом эмиссионной фотометрией пламени. Анализируемую пробу (раствор) подают в пламя, распыляя с помощью форсунки (рис. 2.15 и 2.16).

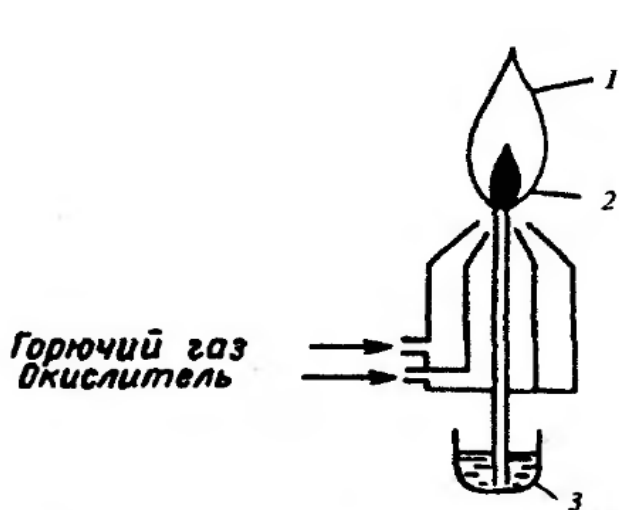


Рис. 2.15. Схема пламенного атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии: 1 – пламя; 2 – распыленная проба; 3 – проба.

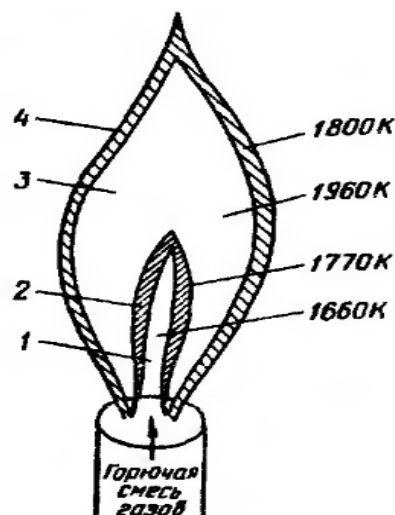


Рис. 2.16. Распределение температуры по зонам пламени смеси светильного газа с воздухом: 1 – восстановительная зона; 2 – внутренний конус; 3 – окислительная зона; 4 – внешний конус.

Пламя состоит из двух основных зон:

1. **Восстановительной** - протекают первичные процессы реакции термической диссоциации и сгорания (неполного) компонентов горючей смеси. В этой зоне содержится много возбужденных молекул и свободных радикалов (C_2 , CN , CO и др.), интенсивно излучающих свет практически во всем диапазоне УФ и видимого света. Восстановительную зону пламени НЕ используют для аналитических целей.
2. **Окислительной** - происходят реакции полного сгорания компонентов смеси с образованием H_2O и CO_2 . Эта зона интенсивно излучает в ИК-области и мало в УФ- и видимой областях. Эту зону используют для аналитических целей.

При *выборе оптимальных условий атомизации* и устранения физико-химических помех подбирают: температуру, состав пламени, окислительно-восстановительные свойства пламени.

Достоинства пламени как источника атомизации: высокая стабильность, хорошая воспроизводимость результатов измерений ($Sr = 0,01 \div 0,05$).

Электрическая дуга

В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока (рис. 2.17).

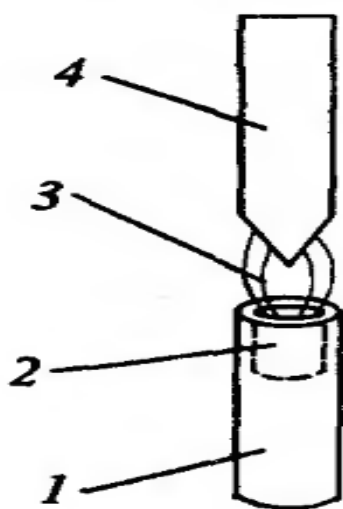


Рис. 2.17. Схема дугового (искрового) атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:

- 1 – нижний электрод;
- 2 – углубление для пробы;
- 3 – зона электрического разряда;
- 4 – верхний электрод.

Дуговой атомизатор - это пара электродов (чаще всего угольных), между которыми пропускают электрический разряд. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу (чаще твёрдое вещество). Если анализируемая проба раствор, то её выпаривают вместе с инертным порошкообразным материалом (коллектором); если анализируемая проба металл (сплав), то она непосредственно служит нижним электродом.

Температура дугового разряда очень высокая (3000-7000°C), следовательно, происходит атомизация и возбуждение большинства элементов (кроме наиболее трудно возбудимых неметаллов - галогенов).

Пределы обнаружения элементов в дуговом разряде на 1-2 порядка ниже, чем в пламени и составляют 10^{-4} - 10^{-2} % масс.

Дуговые атомизаторы характеризуются:

- невысокой стабильностью режима работы;
- невысокой воспроизводимостью результатов анализа ($Sr = 0,1 \div 0,2$).

Электрическая искра (искровой атомизатор)

Искровой атомизатор устроен так же, как и дуговой.

Особенность искрового атомизатора – отсутствие термодинамического равновесия между находящимися в нем частицами. Эффективная температура атомизации искрового атомизатора 10000°C , что достаточно для возбуждения даже наиболее трудновозбудимых элементов.

Искровые атомизаторы характеризуются: высокой стабильностью (выше, чем у другого) режима работы; высокой воспроизводимостью результатов анализа ($Sr = 0,05 \div 0,01$).

Основное применение искровых атомизаторов - анализ твердых образцов (иногда вводят жидкие пробы в виде аэрозоля непосредственно в разрядный промежуток между электродами).

Индуктивно связанная плазма (ИСП)

Атомизатор ИСП – это плазменная горелка, состоящая из трех концентрических кварцевых трубок, в которые с большой скоростью попадают потоки особо чистого аргона.

Первый (внутренний) поток служит для впрыскивания раствора пробы; второй (средний) поток является плазмообразующим; третий (внешний) служит для охлаждения плазмы.

Температура аргоновой плазмы $6000 - 10000^{\circ}\text{C}$.

Метод АЭС-ИСП характеризуется:

- универсальностью (при таких высоких температурах возбуждается большинство элементов);
- высокой чувствительностью ($c_{\min} = 10^{-8} - 10^{-2} \% \text{ масс.}$);
- хорошей воспроизводимостью;

– широким диапазоном определяемых концентраций.

Недостатки метода: высокая стоимость оборудования; высокая стоимость расходных материалов (аргона высокой чистоты).

Применение метода АЭС анализа

1. Качественный анализ. Метод АЭС позволяет одновременно идентифицировать элементы, содержащиеся в пробе путем регистрации соответствующих линий испускания. Метод АЭС является многоэлементным методом анализа.

2. Количественный анализ. В методе АЭС используют все основные способы определения концентрации: метод градуировочного графика (метод внешних стандартов), метод добавок, метод внутреннего стандарта. Выбор метода определения зависит от характера возможных помех и природы анализируемого объекта.

2.2. Атомно-абсорбционный метод

В 1955 году Уолш предложил атомно-абсорбционный метод (ААС), основанный на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами, находящимися в газовой фазе, после их облучения электромагнитным излучением (рис. 2.18).

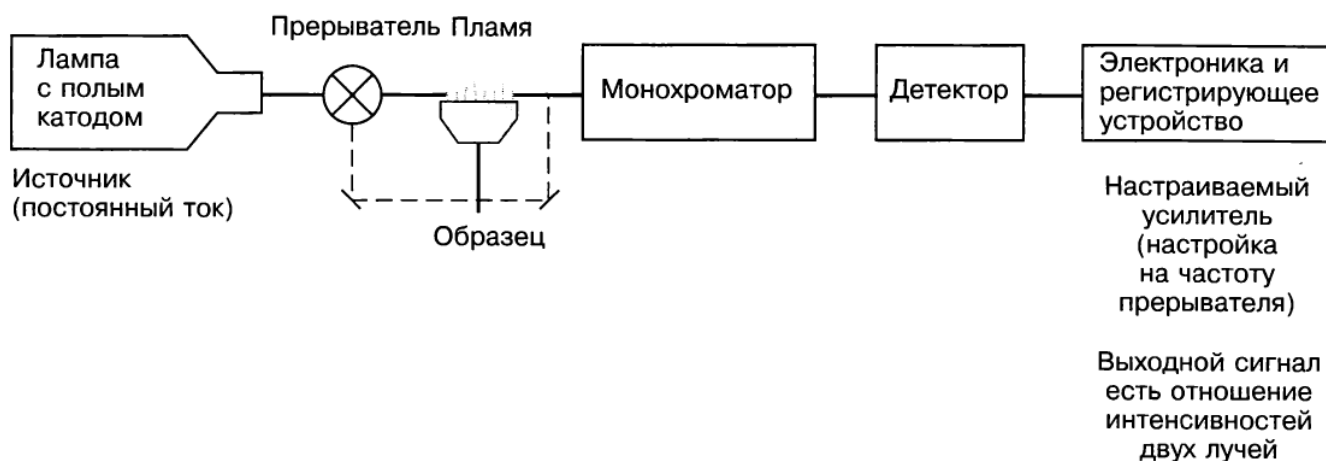


Рис. 2.18. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрометра.

В пламенном варианте ААС анализируемую пробу распыляют в пламя, где элемент превращается в атомный пар. Аналитический

сигнал формируют невозбужденные атомы (в методе АЭС аналитический сигнал формируют возбужденные атомы).

Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения прямопропорциональна концентрации поглощающих частиц ($C_{ат}$) - атомов определяемого элемента в атомизаторе.

$$A = k_{ат} l C_{ат}$$

$k_{ат}$ – коэффициент поглощения света свободными атомами ($k=10^7-10^9$ почти для всех элементов в ААС); l – длина оптического пути.

Для измерения величины атомного поглощения необходимо соблюдение **2 условий**, сформулированных Уолшем (рис. 2.19):

1. Длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника.
2. Полуширина линии поглощения атомарных паров должна быть минимум в два раза больше ширины линии испускания источника.

Если не выполняется первое условие Уолша, то атомная абсорбция вообще не происходит.

Если не выполняется второе условие Уолша, то атомами поглощается только малая часть излучения источника (так как контур эмиссионной линии шире контура линии поглощения, следовательно, ухудшается чувствительность ААС определения).

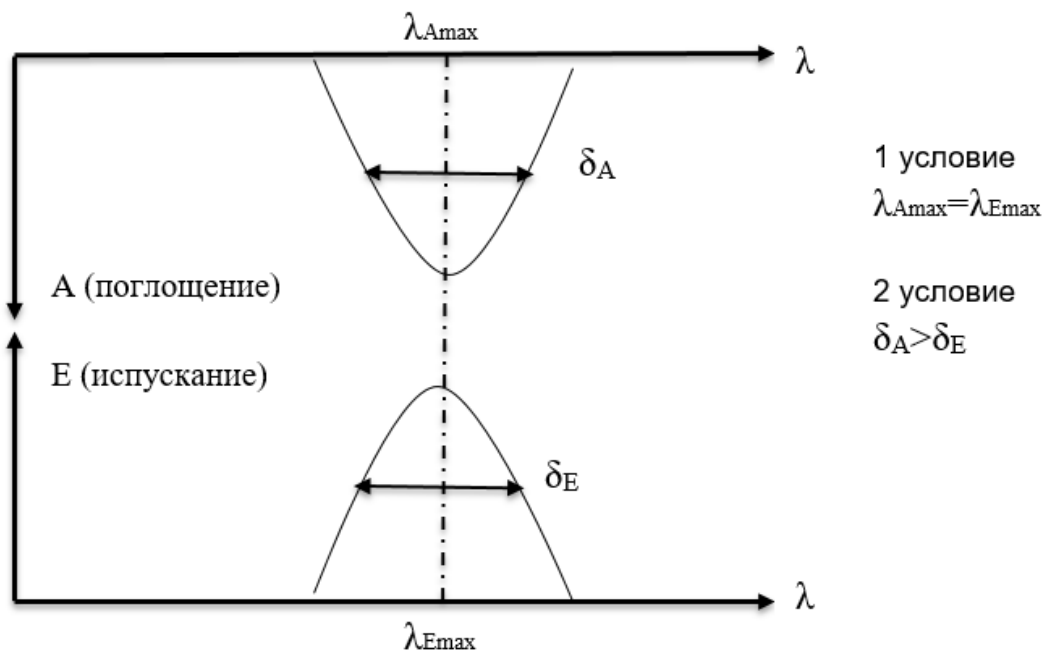


Рис. 2.19. Соотношение контуров линии поглощения и испускания

Полуширина атомной линии поглощения составляет менее 0,01 нм; полуширина соответствующей полосы испускания должна быть менее 0,5 нм.

Конструкционные узлы атомно-абсорбционного спектрометра

Атомизаторы

Роль атомизаторов в ААС методе состоит в переводе пробы в атомарное состояние, но не в возбуждении атомов. Рабочий диапазон температур в ААС ниже, чем в АЭС.

Основные *типы источников атомизации в ААС методе:*

1. Пламенный атомизатор. Пламенный атомизатор для АЭС представляет собой щелевую горелку, в которой пламя имеет форму вытянутой узкой щели, что обеспечивает большую длину оптического пути, а, следовательно, увеличение аналитического сигнала.

В ААС наиболее распространены следующие составы горючих смесей:

- *светильный газ – воздух* (1500-1800°С) (светильный газ состоит на 50% из водорода, на 34% из метана, на 8% из угарного газа и других горючих газов, получаемых при пиролизе каменного угля или нефти);
- *ацетилен – воздух* (2200- 2300°С);
- *ацетилен – закись азота* (2700- 2950°С).

К **достоинствам пламенных атомизаторов** относится высокая стабильность режима работы.

Недостаток пламенных атомизаторов - низкая эффективность атомизации, так как проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью, а значит находится в условиях высокой температуры мало времени.

2. Электротермический атомизатор (ЭТА). Способ изобретён Б.В. Львовым в 1950-1960 гг. В этом способе атомизации используют графитовые трубки (графитовые кюветы), нагреваемые электрическим током (рис. 2.20).

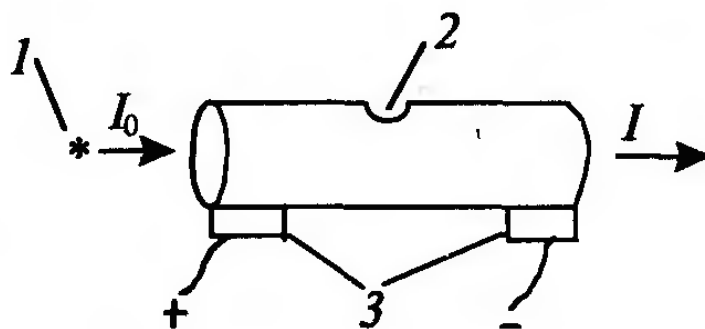


Рис. 2.20. Схема графитовой кюветы для электротермической атомизации: 1 – источник излучения; 2 – отверстие для ввода пробы; 3 – электроды.

Характеристики графитовой кюветы:

- длина графитовой кюветы приблизительно 30-50 мм;
- внутренний диаметр 10 мм;

- жидкую пробу вводят с помощью микрошприца (возможен анализ и твердых проб);
- нагрев трубки проводят постепенно, подводя напряжение через металлические электроды ($t = 3000^{\circ} \text{K}$);

Для предотвращения быстрого сгорания графита, атомизатор помещают в атмосферу инертного газа - обычно аргона высокой чистоты.

Достоинства электротермического атомизатора:

- повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации.
- сокращается объем пробы для анализа (одна капля $5 \div 50$ мкл).
- возможность проведения измерений в вакуумной УФ-области (менее 180 нм), в которой находятся интенсивные линии поглощения ряда неметаллов (фосфор, мышьяк).
- возможность изменения температуры атомизатора ($20 \div 2700^{\circ} \text{C}$), меняя силу тока нагрева.

3. Гидридная техника. *Гидридная техника* - это способ атомизации, основанный на превращении определяемого компонента в летучее соединение при вводе его в пламенный (обычно используют водородно-воздушное пламя) или графитовый атомизатор в виде пара или газа.

Определение ртути методом «*холодного пара*» основано на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов. Этим методом определяют ртуть в растворах в пределах концентрацией $0,01 \div 100$ мкг/л.

Рассмотрим сравнительную характеристику пламенного и электротермического способов атомизации (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Сравнительная характеристика пламенного и
электротермического способов атомизации**

Параметр	Пламенный способ атомизации	Электротермический способ атомизации
Чувствительность	<ul style="list-style-type: none"> • Менее чувствительный (10^{-6}-10^{-4} % масс.) • В атомизатор попадает 10% пробы • Малое время пребывания пробы в атомизаторе 	<ul style="list-style-type: none"> • Более чувствительный (10^{-9}-10^{-7}% масс.) • В атомизатор попадает вся проба • Высокое время пребывания пробы в атомизаторе
Селективность (мешающее влияние посторонних компонентов)	Высокое	Низкое, так как способ позволяет непосредственно в ходе анализа удалять из пробы часть компонентов матрицы
Анализ твердых образцов	Необходим перевод в раствор анализируемой пробы	Возможность непосредственного анализа твердых образцов (биологических тканей, минералов)
Стоимость	Более дешёвый	<p>Дорогостоящий</p> <ul style="list-style-type: none"> • Необходимо наличие устройств для очень быстрого нагрева печи • Применение защитного инертного газа

- | | | |
|--|--|---|
| | | <ul style="list-style-type: none">• Использование кювет из сверхчистого графита |
|--|--|---|

Источники излучения

Основное *требование к источникам излучения в ААС методе* - высокая степень монохроматичности излучения, обусловленная узкополосной структурой атомных спектров поглощения (ширина линии 10^{-3} - 10^{-2} нм).

В ААС в качестве источника излучения используют лампы с полым катодом (рис. 2.21) и высокочастотные безэлектродные лампы.

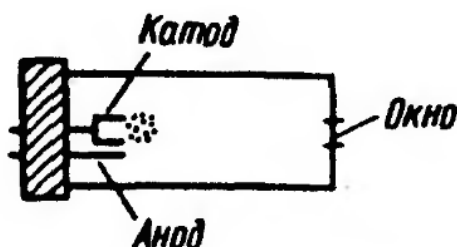


Рис. 2.21. Лампа с полым катодом.

Лампа с полым катодом - это стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода - катод и анод.

Катод имеет форму чаши и изготавливается из чистого металла. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа наполнителя, которые бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там эти *атомы возбуждаются и испускают излучение*, характерное для свободных атомов соответствующего элемента.

Таким образом, *спектр излучения лампы с полым катодом* - это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа наполнителя).

С помощью дифракционного монохроматора можно выделить одну (наиболее интенсивную) *резонансную линию* и использовать её для ААС определения соответствующего элемента.

ААС – высокоэффективный метод, т.к. вероятность перекрытия линий поглощения различных элементов очень мала.

При изготовлении полого катода из сплава нескольких элементов можно получить лампу, испускающую линии всех этих элементов. Эти лампы называют *многоэлементными лампами с полым катодом*. Их используют для определения двух или трёх элементов. Срок их службы короче, чем у одноэлементных ламп из-за селективного улетучивания одного из элементов из катода с конденсацией на стенках лампы.

Высокочастотная безэлектродная лампа содержит несколько миллиграммов летучего соединения определяемого элемента. Она помещается в сильное электромагнитное поле, в котором возбуждается свечение лампы. С помощью этих ламп можно определять также и легколетучие элементы.

Практическое применение метода ААС

Метод ААС - один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых одноэлементных определений большинства металлов (60-70 элементов).

В методе ААС количественное определение проводят с использованием градуировочного графика, метода добавок, внешних и внутренних стандартов.

Недостатки ААС

Так как метод ААС является одноэлементным методом анализа, то для определения каждого элемента необходимо использовать свою лампу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация физико-химических методов.
2. Чувствительность, селективность, правильность и воспроизводимость физико-химических методов.
3. Методы определения концентрации вещества в физико-химических методах анализа.
4. Классификация оптических методов анализа.

5. Полный спектр электромагнитного излучения и его основные характеристики (длина волны, частота, волновое число, поток излучения, интенсивность).
6. Инфракрасная, видимая и ультрафиолетовая области спектра.
7. Метод молекулярной спектроскопии: абсорбционная в УФ, видимой и ИК-областях, люминесцентная, комбинационного рассеяния. Особенности молекулярных спектров.
8. Абсорбционная спектроскопия. Оптическая плотность растворов. Закон Бугера-Ламберта-Бера, отклонение от линейности.
9. Фотометрические методы определения неорганических и органических веществ.
10. Выбор оптимальных условий проведения фотометрических реакций: рН, длина волны, размер кюветы и др.
11. Способы определения концентрации веществ в фото- и спектрофотометрии.
12. Построение градуировочного графика.
13. Аппаратура (фотоэлектроколориметры, спектрофотометры).
14. Люминесцентный анализ. Законы Вавилова, Стокса-Ломели, правило Левшина.
15. Классификация видов люминесценции.
16. Гашение люминесценции: температурное, концентрационное, гашение примесями.
17. Практическое применение люминесценции и сравнение с спектрофотометрическим методом.
18. Идентификация и определение органических веществ.
19. Особенности атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа. Области их применения. Возможности и недостатки, сравнение с другими методами.
20. Источники атомизации и возбуждения в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном методах анализа.
21. Количественная связь интенсивности спектральных линий с концентрацией веществ.
22. Факторы, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа.

23. Примеры практического применения атомно-абсорбционного метода.

**Тестовые задания
по теме «Оптические методы анализа»**

1. Физико-химические методы анализа используют для количественного определения лекарственных веществ. Какой из приведенных ниже методов основан на измерении оптической плотности раствора?
А) спектрофотометрия
Б) полярография
В) потенциометрия
Г) кулонометрия
Д) электрогравиметрия

2. Фотоэлектроколориметрический метод анализа позволяет определить концентрацию:
А) окрашенного раствора
Б) мутного раствора
В) оптически активного вещества
Г) бесцветного раствора
Д) любого раствора

3. Молярный коэффициент поглощения - это оптическая плотность раствора при толщине поглощающего слоя 1 см и концентрации равной:
А) 1 моль/л
Б) 0,1 моль/л
В) 1%
Г) 1 г/мл
Д) 1 г/л

4. Для количественного определения ионов Fe^{3+} провели фотометрическую реакцию с сульфосалициловой кислотой. При фотометрическом определении полученного раствора определяют:
- А) оптическую плотность
 - Б) потенциал полуволны
 - В) показатель преломления
 - Г) длину волны
 - Д) удельное вращение
5. Количественное определение фотометрическим методом солей меди проводят по градуировочному графику, который строят в координатах:
- А) оптическая плотность - концентрация
 - Б) оптическая плотность - температура
 - В) оптическая плотность - толщина слоя жидкости
 - Г) интенсивность светопоглощения - длина волны
 - Д) оптическая плотность - длина волны
6. Укажите реагент для обнаружения и фотометрического определения катионов $Fe(II)$ и $Fe(III)$:
- А) сульфосалициловая кислота
 - Б) оксалатная кислота
 - В) п-аминобензойная кислота
 - Г) фенилуксусная кислота
 - Д) хлоруксусная кислота
7. Одним из распространенных инструментальных методов анализа является фотометрия, которая основана на измерении:
- А) оптической плотности
 - Б) показателя преломления
 - В) угла вращения
 - Г) длины волны
 - Д) интенсивности флюоресценции

8. В фотометрическом методе анализа серия из 6-8 стандартных растворов готовится для:
- А) построения калибровочного графика
 - Б) оценки методики определения
 - В) упрощения методики работы
 - Г) выбора кювет
 - Д) выбора светофильтра
9. Какой раствор можно фотоколориметрировать по собственному поглощению?
- А) калия хромат
 - Б) калия хлорид
 - В) калия сульфат
 - Г) калия нитрат
 - Д) калия фосфат
10. Для выбора аналитической длины волны при фотометрических измерениях предварительно строят кривую светопоглощения, которая представляет собой:
- А) график зависимости оптической плотности раствора от длины волны падающего света
 - Б) график зависимости оптической плотности раствора от концентрации окрашенного раствора
 - В) график зависимости интенсивности светового потока от толщины поглощающего слоя
 - Г) график зависимости оптической плотности раствора от толщины поглощающего слоя
 - Д) график зависимости интенсивности окрашивания от концентрации раствора
11. Чувствительность фотометрической реакции определяется величиной молярного коэффициента светопоглощения, который зависит:
- А) от природы вещества

- Б) от концентрации раствора
- В) от плотности раствора
- Г) от объема поглощающего слоя
- Д) от интенсивности падающего света

12. Какой физико-химический метод анализа может быть использован для количественного определения раствора калия перманганата?

- А) фотометрия
- Б) поляриметрия
- В) флуориметрия
- Г) турбидиметрия
- Д) нефелометрия

13. Поглощение монохроматического света подчиняется закону:

- А) Бугера-Ламберта-Бера
- Б) Нернста
- В) Гейровского-Ильковича
- Г) Лэнгмюра
- Д) Менделеева-Клапейрона

14. Абсорбционные оптические методы анализа основаны на использовании:

- А) объединенного закона светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера
- Б) закона Гесса
- В) закона Фарадея
- Г) закона Кольрауша
- Д) закона Ломеля-Стокса

15. В методах атомно-абсорбционной спектроскопии используют:

- А) монохроматическое излучение
- Б) полихроматическое излучение
- В) отраженный свет
- Г) преломленный луч света

Д) рассеянное излучение

16. Закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе молекулярного абсорбционного анализа. В соответствии с этим законом оптическая плотность раствора:
- А) прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации вещества
 - Б) прямо пропорциональна толщине слоя и показателю поглощения
 - В) обратно пропорциональна толщине слоя и концентрации вещества
 - Г) прямо пропорциональна концентрации, обратно пропорциональна толщине слоя
 - Д) прямо пропорциональна концентрации и обратно пропорциональна показателю поглощения
17. Для выбора аналитической длины волны в методе фотометрии на базе экспериментальных данных строят график зависимости:
- А) оптической плотности от длины волны
 - Б) оптической плотности от концентрации раствора
 - В) оптической плотности от температуры
 - Г) длины волны от температуры
 - Д) длины волны от концентрации
18. Для одновременного устранения влияния посторонних веществ, концентрирования и определения концентрации используют:
- А) экстракционно-фотометрический анализ
 - Б) дифференциальную спектрофотометрию
 - В) поляризацию
 - Г) флуориметрию
 - Д) рефрактометрию
19. Важной аналитической характеристикой вещества является его спектр поглощения в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

Возникновение спектра поглощения вещества в УФ области спектра обусловлено:

- А) электронными переходами в молекуле вещества
- Б) ионизации атомов вещества
- В) вращательным движением молекулы в пространстве
- Г) колебательными движениями атомов, образующих ковалентную связь
- Д) конформационными преобразованиями молекулы

20. Известно, что исследуемый раствор содержит примерно 10^{-6} моль/л калий-ионов. Какой оптический метод можно использовать для определения точной концентрации ионов калия?

- А) пламенную эмиссионную фотометрию
- Б) рефрактометрию
- В) фотоколориметрию
- Г) флуориметрию
- Д) поляриметрию

21. При выборе соединения для фотометрического определения предпочтение отдают тому, молярный коэффициент светопоглощения которого выше. От чего зависит величина молярного коэффициента светопоглощения?

- А) природы исследуемого вещества
- Б) толщина слоя исследуемого вещества
- В) плотности раствора исследуемого вещества
- Г) интенсивности поглощения падающего света исследуемым раствором
- Д) концентрации исследуемого вещества

22. Концентрацию этилового спирта в некоторых лекарственных формах и настойках определяют рефрактометрически. Для этого измеряют:

- А) показатель преломления раствора
- Б) угол вращения плоскости поляризованного света

- В) угол полного внутреннего отражения луча света
- Г) угол падения луча света
- Д) угол преломления луча света

23. При количественном определении глюкозы поляриметрическим методом измеряют:

- А) угол вращения поляризованного луча света
- Б) коэффициент преломления света
- В) степень поглощения поляризованного луча света раствором
- Г) дисперсию луча света раствором
- Д) оптическую плотность раствора

24. На анализ поступил раствор смеси глюкозы и калия бромида, в котором необходимо определить концентрацию глюкозы. Какой из физико-химических методов следует применить?

- А) поляриметрический
- Б) потенциметрический
- В) амперометрический
- Г) флуориметрический
- Д) кондуктометрический

25. Угол вращения плоскости поляризации оптически активных органических веществ, измеряют с помощью прибора:

- А) поляриметра
- Б) рефрактометра
- В) кондуктометра
- Г) спектрофотометра
- Д) потенциометра

26. Для идентификации лекарственного препарата использовали рефрактометрический метод анализа, в основе которого лежит зависимость между:

- А) показателем преломления и концентрацией вещества в растворе
- Б) электропроводностью раствора и его концентрацией
- В) концентрацией вещества в растворе и его углом вращения

- Г) концентрацией вещества в растворе и его оптической плотностью
- Д) интенсивностью света, поглощенного раствором и его концентрацией

27. Результаты определения концентрации растворов рефрактометрическим методом анализа можно вычислить, если известны значения величин:

- А) n , n_0 , F
- Б) n , F
- В) n , n_0
- Г) n_0 , F
- Д) n

28. В фармацевтической практике концентрацию этилового спирта определяют методом:

- А) рефрактометрии
- Б) йодометрии.
- В) поляриметрии.
- Г) фотометрии
- Д) алкалиметрии

29. Укажите оптимальный экспресс-метод количественного определения 20% раствора $MgSO_4$:

- А) рефрактометрия
- Б) фотометрия
- В) полярография
- Г) кондуктометрия
- Д) поляриметрия

30. При определении степени чистоты растворов глюкозы поляриметрическим методом рассчитывают величину:

- А) угла удельного вращения плоскости поляризации
- Б) угла вращения плоскости поляризации

- В) абсолютного показателя преломления
- Г) относительного показателя преломления
- Д) удельного коэффициента светопоглощения

31. Нефелометрию и турбидиметрию используют для анализа лекарственной субстанции, если она находится в виде:

- А) суспензии
- Б) окрашенного раствора
- В) бесцветного раствора
- Г) истинного раствора
- Д) коллоидного раствора

32. Рефрактометрический метод анализа основан на:

- А) измерении показателя преломления анализируемого вещества
- Б) измерении угла вращения плоскости поляризованного луча света, прошедшего через оптически активное вещество
- В) измерении соотношения скорости распространения света в растворе к скорости распространения света в вакууме
- Г) измерении оптической активности вещества
- Д) измерении соотношения скорости распространения света в растворе к скорости распространения света в воздухе

33. Укажите метод, основанный на измерении угла вращения плоскости поляризации поляризованного света раствором оптически активного вещества:

- А) поляриметрия
- Б) рефрактометрия
- В) интерферометрия
- Г) фотоколориметрия
- Д) спектрофотометрия

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ II «ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Т. 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2004. - 503 с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия. Т. 2. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 504 с.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. Т. 1. – М. : ТЕХНОСФЕРА, 2003. – 412 с.
4. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. - М.: Химия, 1973. – 536 с.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. - М.: Высш. шк., 1976. – 280 с.
6. Чеботарьов О.М., Топоров С.В. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2017. – 92 с.
7. Кельнер Р., Мерме Ж. и др. (ред.) Аналитическая химия. Проблемы и подходы.– М: Мир, – АСТ, 2004. Том 1. – 608 с.; Том 2. – 768 с.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – 604 с.; Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2001. – 559 с.
9. Зінчук В.К., Левицькі Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. – 2008. – 362 с.
10. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. Учебник для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

11. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. – М: Дрофа, 2002. – 384 с.

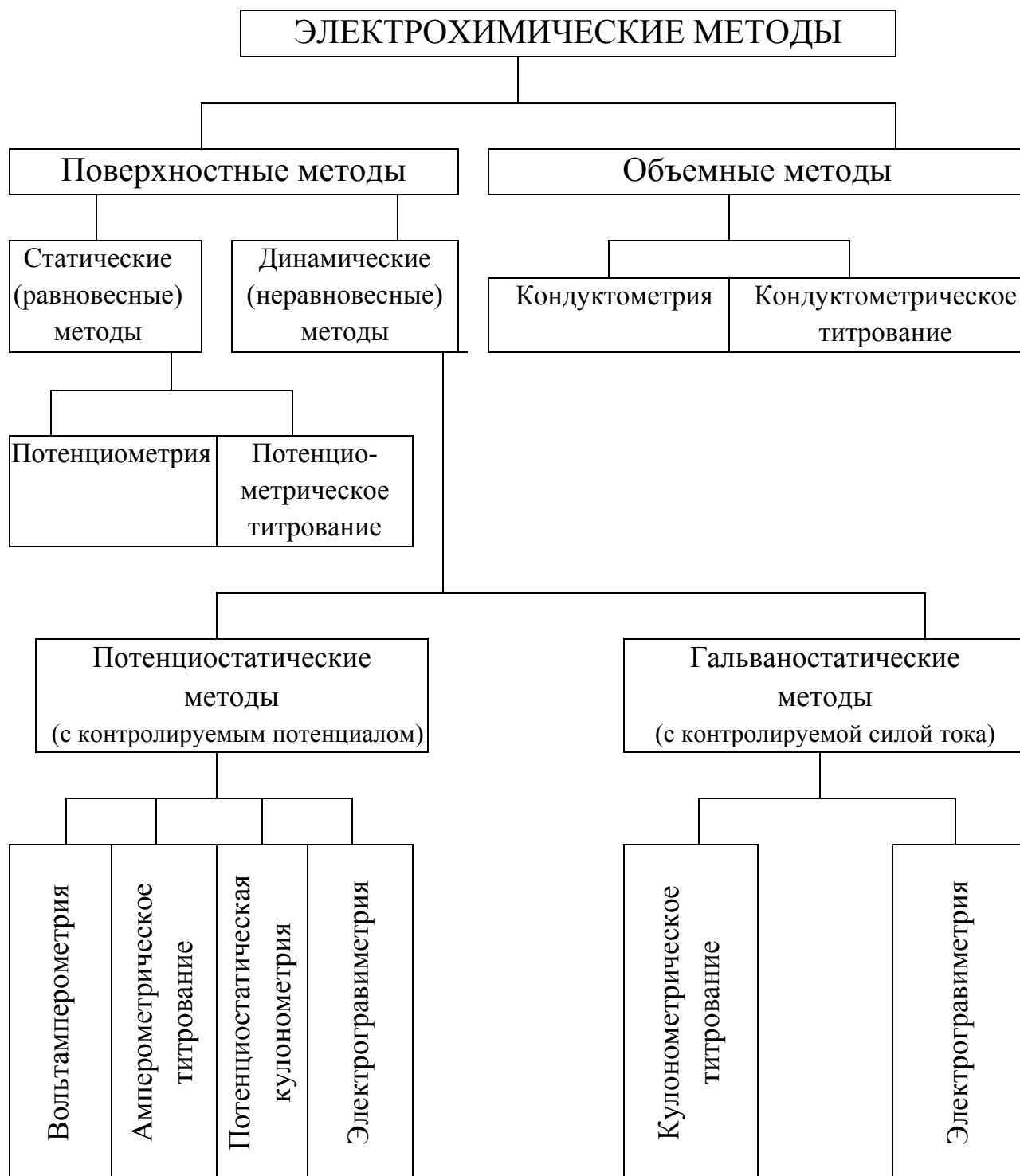
Раздел III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на изучении зависимости электрических параметров химической системы от концентрации, природы и структуры ее компонентов. В электрохимическом анализе *аналитический сигнал* – электрический параметр (разность потенциалов, сила тока, количество электричества и т.д.), величина которого зависит от концентрации и природы определяемого компонента. Известно более 80 ЭХМА и их разновидностей. Наибольшее распространение в практике анализа получили методы потенциометрии, кулонометрии, кондуктометрии и вольтамперометрии. Все методы высокоэффективны при выполнении количественного анализа. Одновременно определить количественный и качественный состав системы позволяют методы вольтамперометрии. ЭХМА характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и позволяют проводить измерения с достаточно высокой точностью (от 0,05 до 10%) и воспроизводимостью в широком интервале концентраций (от 10^{-9} до 1 моль/дм³). В отличие от химических методов, электрохимический анализ высокоэффективен при исследовании разбавленных растворов, в том числе технологических растворов и сточных вод. Неоспоримым достоинством электрохимических методов является возможность анализа мутных, окрашенных и агрессивных растворов. Эти методы могут быть признаны наиболее перспективными для автоматизации аналитического контроля технологических потоков и сточных вод, которые содержат значительные количества взвешенных примесей и окрашенных веществ.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Общая схема классификации электрохимических методов анализа



Согласно рекомендациям ИЮПАК, ЭХМА делятся на две основные группы:

– *методы, основанные на электрохимических реакциях;*

В первую группу входят методы потенциометрии, в которых электродная реакция происходит в отсутствие тока, и методы, основанные на частичном (вольтамперометрия) или полном (кулонометрия, электрогравиметрия) электрохимическом превращении определяемого вещества под действием внешнего тока.

– *методы, в которых строение двойного электрического слоя не учитывается.*

Вторая группа методов основана на измерении электропроводности анализируемой системы (кондуктометрия и высокочастотное титрование).

ЭХМА можно разделить также на три группы:

– *методы, обусловленные электродными процессами;*

– *методы, обусловленные процессами, происходящими в межэлектродном пространстве;*

– *методы, обусловленные изменением структуры двойного электрического слоя.*

В зависимости от *типа параметров, измеряемых в процессе анализа, различают:*

1. Методы без наложения постороннего потенциала (потенциометрия), в которых измеряют равновесную разность потенциалов электродов, которая возникает в электрохимической ячейке в процессе электрохимической реакции ионов на электродах. Основным элементом приборов является гальванический элемент, в котором вследствие протекания химической реакции возникает электрический ток.

2. Методы с наложением постороннего потенциала, в которых измеряют а) электропроводность раствора – кондуктометрия; б) количество электричества, прошедшего через раствор – кулонометрия; в) зависимость величины силы тока от

приложенного потенциала – вольтамперометрия; г) время, необходимое для прохождения электрохимической реакции – хронометрические методы. В методах с наложением потенциала применяют электрохимическую ячейку, на электродах которой под действием наложенного потенциала происходит электролиз.

В таблице 3.1. приведена классификация основных электрохимических методов анализа по измеряемому параметру.

Таблица 3.1

Классификация основных электрохимических методов анализа по измеряемому параметру

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
1.Кондуктометрические методы анализа основаны на использовании зависимости электропроводности растворов электролитов от их концентрации.	Удельная электропроводность – χ , См · см ⁻¹	Переменный ток (~ 1000 Гц)
2.Потенциометрические методы основаны на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента от концентрации определяемого вещества в растворе.	Потенциал электрода (ЭДС ячейки) – E, В	I = 0
3.Кулонометрические методы анализа основаны на использовании зависимости количества электричества, которое израсходовано на проведение электрохимической реакции с исследуемым веществом от его концентрации в растворе.	Количество электричества – Q, Кл	I = const или E = const
4.Электрогравиметрия основана на определении	Изменение массы электрода – m, г	I = const или E = const

увеличения массы рабочего электрода вследствие выделения на нем определяемого компонента в результате электролиза.		
5.Вольтамперометрические методы (полярография) - основаны на использовании явления поляризации микроэлектрода и получении поляризационных кривых, которые описывают зависимость силы тока от напряжения. Полученная при этом величина граничного диффузионного тока пропорциональна концентрации исследуемого вещества.	Сила тока – I, мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$

Методически различают прямые и косвенные электрохимические методы анализа. В прямых измерениях используется зависимость «электрический сигнал – состав». Для определения концентрации при этом применяют методы градуировочного графика, сравнения или стандартных добавок.

Косвенные электрохимические методы используются для индикации конечной точки титрования при выполнении титриметрического анализа. К ним относятся методы потенциометрического, кулонометрического, амперометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основаны электрохимические методы анализа?
2. Какие электрохимические методы различают в зависимости от типа параметров, измеряемых в процессе анализа?

3. Как классифицируются электрохимические методы анализа по измеряемому параметру?

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

2.1. Электроды и электрохимическая ячейка

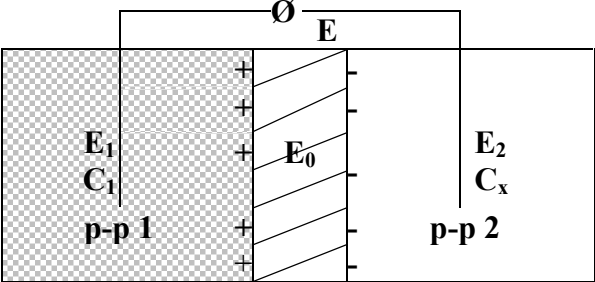
Электрохимические методы основаны на реакциях на электродах или процессах между электродами, протекающих в электрохимической ячейке.

Электрод – токопроводящее тело, на поверхности которого возникает электродный потенциал, это система из двух или более фаз, которые соприкасаются между собой. Причиной возникновения потенциала может быть либо электрохимическая реакция, либо изменение концентрации потенциалобразующих ионов в околоэлектродном пространстве. *Электродный процесс* – гетерогенная реакция, заключающаяся в переносе заряженных частиц (ионов или электронов) через границу раздела соприкасающихся электропроводящих фаз. Если одна из фаз имеет носителей электричества больше чем другая, то на границе раздела фаз возникает электрохимический (электродный) потенциал E . В зависимости от природы процессов, протекающих на границе раздела фаз различают следующие виды потенциалов (табл.3.2):

Таблица 3.2

Классификация потенциалов по природе процессов, протекающих на границе раздела фаз

Потенциал	Носители электричества	Фазы	Возникновение разности потенциалов	Потенциал зависит
-----------	------------------------	------	------------------------------------	-------------------

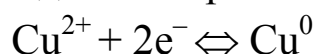
Контактный	Электроны	Т – Т (Металл-Металл)	<p>Разность потенциалов возникает из-за использования металлов с различными значениями величины работы выхода электрона (работа, которую надо затратить для переноса единицы положительного заряда из данной точки в вакуум (эВ)).</p> <p>Контактная разность потенциалов соответствует разнице между работами выхода соприкасающихся металлов.</p> <table border="1" data-bbox="659 483 1256 600"> <tr> <td data-bbox="659 483 930 600">Pt работа выхода e^- 4,52эВ</td> <td data-bbox="933 483 968 600" style="text-align: center;">/</td> <td data-bbox="971 483 1256 600">Cd работа выхода e^- 4эВ</td> </tr> </table> <p>Контактная разность потенциалов 0,52 эВ</p>	Pt работа выхода e^- 4,52эВ	/	Cd работа выхода e^- 4эВ	От природы металла и температуры
Pt работа выхода e^- 4,52эВ	/	Cd работа выхода e^- 4эВ					
Граничный диффузионный	Ионы	Ж-Ж (растворы двух электролитов, разных по составу или концентрации)	<p>Разность потенциалов возникает из-за разной скорости диффузии ионов электролитов.</p> <table border="1" data-bbox="659 784 1256 1003"> <tr> <td data-bbox="659 784 949 1003"> Раствор KCl насыщенный $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+ </td> <td data-bbox="952 784 1256 1003"> Раствор KCl 1M $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+ </td> </tr> </table>	Раствор KCl насыщенный $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+	Раствор KCl 1M $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+	От концентрации электролита, от заряда и размера диффундирующего иона	
Раствор KCl насыщенный $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+	Раствор KCl 1M $K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ $K^+ Cl^-$ $Cl^- K^+ Cl^- K^+ Cl^-$ K^+						
Мембранный		<p>Если растворы разделяются полупроницаемой мембраной:</p> <p>E_1 – разность потенциалов на границе раствора 1 и мембраны;</p> <p>E_2 – разность потенциалов на границе раствора 2 и мембраны;</p> <p>E_0 – разность потенциалов в середине мембраны (диффузионный потенциал);</p> <p>ЭДС: $E = E_1 - E_2 + E_0$ (мембранный потенциал)</p> 					

Граничный электродный	Электроны	Тв-Ж (металлический проводник – раствор соли, образованный этим металлом)	<p>Разность потенциалов возникает, когда металлические пластинки помещают в раствор; на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.</p> <p>а) Cu (+) $2e^- \leftrightarrow Cu$ Cu^{2+}</p> <p>б) Zn (-) $Zn - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$</p> <p>в) Pt (+) или (-) $e^- \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$</p>	От природы металла и концентрации иона металла в растворе.
-----------------------	-----------	--	--	--

Электрохимическая реакция – химическая полуреакция окисления или восстановления, протекающая на границе раздела фаз металлический электрод – раствор, в результате которой происходит переход ионов металла из кристаллической решетки металла в раствор или обратно, и на границе образуется электродный скачок потенциала.

Например, если медную пластину опустить в раствор соли меди $CuSO_4$, то в результате реакции восстановления Cu^{2+} с участием электронов из металлической пластины ионы меди из раствора будут переходить в кристаллическую решетку, так как энергия сольватации (гидратации) иона в растворе (U_r) меньше энергии выхода иона металла из узла кристаллической решетки (U_m): $U_r < U_m$.

В системе установится подвижное равновесие



В связи с недостатком электронов в приграничном слое металла пластина зарядится положительно, а в растворе образуется слой, обедненный катионами меди. На границе возникнет двойной электрический слой, который характеризуется скачком потенциала или электродным потенциалом.

В отличие от меди, у ионов цинка $U_m < U_r$. Поэтому, если в раствор $ZnSO_4$ опустить цинковую пластинку, то ионы Zn^{2+} будут выходить из кристаллической решетки в раствор в результате полуреакции окисления металла $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, и пластинка,

вследствие избытка на ее поверхности электронов, зарядится отрицательно, а в приграничном слое раствора возникнет избыток Zn^{2+} . У поверхности также возникнет двойной электрический слой, характеризующийся своим значением потенциала.

Электрохимическая ячейка – система, состоящая как минимум из двух электродов, погруженных в раствор электролита (исследуемый раствор).

Существует три типа электрохимических ячеек:

- гальванический элемент;
- электролитическая ячейка;
- кондуктометрическая ячейка.

На рис. 3.1. представлена схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента. Она состоит из двух полуэлементов – сосудов, заполненных растворами $CuSO_4$ и $ZnSO_4$, в которые, соответственно, погружены медный и цинковый электроды.

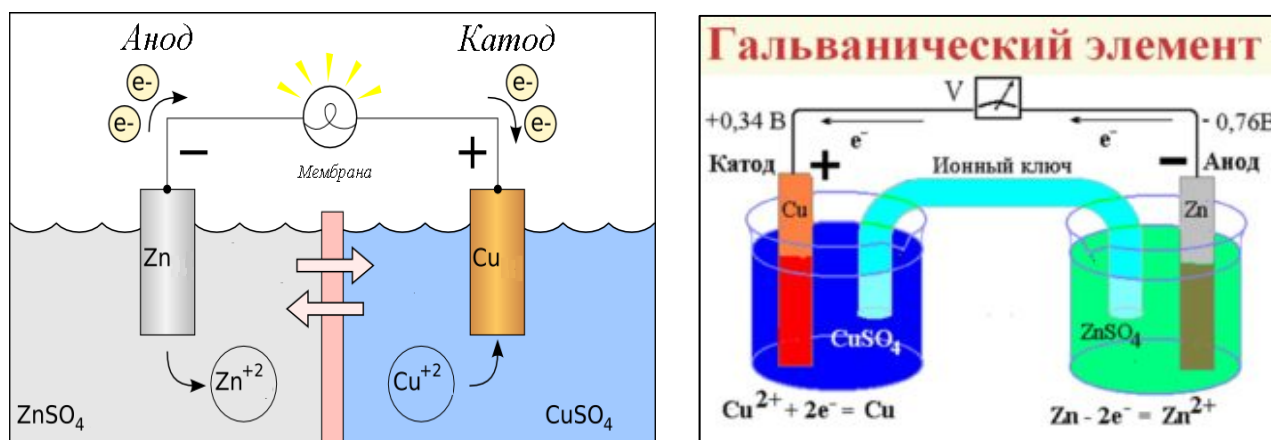


Рис.3.1. Схема электрохимической ячейки, работающей в режиме гальванического элемента

Согласно описанным ранее микропроцессам, на поверхности каждого из электродов возникает равновесный электродный потенциал, величина которого зависит от природы электрода и концентрации соответствующего ему электролита. Величина и знак этих потенциалов будут неодинаковы (цинковый электрод заряжен отрицательно, медный – положительно).

Если полуэлементы электрохимической ячейки соединить солевым мостиком (насыщенный раствор электролита KCl, не участвующего в электродной реакции, но являющегося проводником ионов), а электроды – металлическим проводником (см. рис.3.1.), то за счет разности электродных потенциалов электроны начнут передвигаться от цинкового электрода (анода) к медному (катоду), где ионы Cu^{2+} будут восстанавливаться на поверхности электрода, т.е. возникнет электрический ток. Реакция продолжается до наступления состояния равновесия:



когда прекращается поток электронов. Такие электрохимические ячейки широко используются в потенциометрическом анализе для измерения ЭДС электрической цепи и нахождения потенциала индикаторного электрода.

Электрохимическую ячейку принято изображать схематично, обозначая границу между электродом и электролитом вертикальной чертой, а солевой мостик – двумя чертами. Анод обычно изображается слева от солевого мостика, катод – справа. Используя условные обозначения, схема рассматриваемого гальванического элемента может быть представлена следующим образом:



Важным свойством электрохимической ячейки является ее **обратимость**, когда при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же полуреакция, но в противоположных направлениях: либо восстановления, либо окисления. Обратимая электрохимическая ячейка в зависимости от условий анализа может работать как в режиме источника тока (гальванический элемент), так и в режиме электролизера (электролитическая ячейка). Например, если во внешнюю цепь данной медно-цинковой ячейки подключить источник тока, то она будет работать в обратном направлении – медный электрод начнет растворяться, а на поверхности цинкового электрода будут разряжаться ионы Zn^{2+} из раствора и выделяться металлический цинк. При этом электрическая энергия источника тока

будет преобразовываться в энергию химической реакции. Такого рода ячейки используются в кулонометрии и других электрохимических методах анализа, основанных на процессе электролиза (электрогравиметрия, вольтамперометрия). Они называются *электролитическими*.

Электрической характеристикой электрохимической ячейки является *электродвижущая сила (ЭДС)*. ЭДС ячейки определяется по разности электродных потенциалов двух полуреакций, протекающих на катоде и аноде:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$$

Если ЭДС > 0 – реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая ячейка является гальванической цепью, если ЭДС < 0, то реакция протекает только с подачей энергии от внешнего источника тока и такая ячейка является электролитической.

2.2. Расчет и измерение электродного потенциала

Потенциал любого электрода зависит от активности (концентрации) ионов, которые участвуют в электродной реакции, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

где n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютная температура, градусов Кельвина;

F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл/моль}$);

E^0 – стандартный электродный потенциал редокс системы, В;

\ln – натуральный логарифм, равный $2,303 \lg_{10}$;

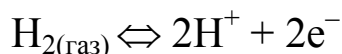
a_{Ox} , a_{Red} – активность окисленной и восстановленной форм редокс системы.

При нормальной температуре ($T = 298,15^\circ\text{К}$) с учетом численных значений постоянных величин уравнение Нернста может быть преобразовано следующим образом:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Экспериментально определить абсолютное значение потенциала отдельного электрода невозможно. Поэтому на практике обычно находят относительное значение электродного потенциала, комбинируя исследуемый электрод со стандартным (эталонным) электродом. Общим международным стандартом принято считать стандартный **водородный электрод**, потенциал которого принят равным нулю. Поэтому потенциал измеряемого электрода – это, в сущности, ЭДС гальванического элемента, состоящего из измеряемого и стандартного водородного электрода.

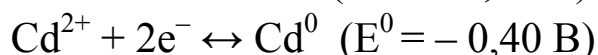
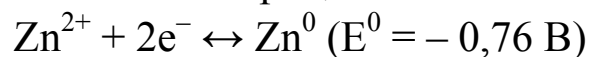
Стандартный водородный электрод – это газовый электрод. Он имеет простую конструкцию, обратим и обладает воспроизводимым потенциалом. Конструктивно он представляет платинированную, т. е. покрытую тонко измельченной платиной, платиновую пластину, погруженную в раствор кислоты с постоянной концентрацией (активностью) ионов водорода, равной 1 моль/дм³, и обтекаемую потоком водорода, при постоянном давлении в 1 атм. При работе водородного электрода протекает следующая реакция:



Стандартный водородный электрод может служить либо анодом, когда водород окисляется до ионов, либо катодом, когда ионы восстанавливаются до водорода в зависимости от того, какой электрод находится в паре с ним. Для определения стандартного потенциала любого электрода ($E_{Ox/Red}^0$) составляют ячейку из изучаемого электрода и стандартного водородного электрода при условии, что активности всех компонентов изучаемой электродной реакции равны 1 моль/дм³. Таким же образом были определены стандартные электродные потенциалы для большого числа полуреакций, которые приводятся в справочных изданиях.

Знак электродного потенциала зависит от роли измеряемого электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Так, Zn- и Cd-электроды являются анодами, от которых поток

электронов движется к стандартному водородному электроду, т. е. они являются отрицательными полюсами гальванического элемента и их потенциалам приписывают отрицательные знаки:



Медному электроду приписывается положительный знак, так как он является катодом, к которому передвигаются электроны: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0$ ($E^0 = +0,52 \text{ В}$).

В любом случае полуреакцию записывают как реакцию восстановления, однако в первых двух случаях самопроизвольно протекает реакция окисления.

2.3. Классификация электродов

Электроды классифицируются по назначению и по принципу действия. *По назначению* различают индикаторные электроды, электроды сравнения и вспомогательные.

Индикаторный (рабочий) электрод – электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе.

Электрод сравнения – электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода. Он имеет известный, постоянный потенциал, который не зависит от состава изучаемого раствора.

Вспомогательный электрод – электрод, используемый в паре с рабочим электродом для получения замкнутой цепи при электролизе в электролитической ячейке.

По принципу действия электроды делятся на **металлические** (электронообменные) и **мембранные** (ионселективные). Потенциал металлических электродов возникает за счет электрохимической реакции, а потенциал мембранных электродов – за счет реакции ионного обмена на границе раздела фаз и изменения вследствие этого концентрации потенциалобразующих ионов. Первая группа электродов обладает электронной проводимостью, вторая – ионной. **Металлические электроды**, в свою очередь, делятся на **активные** и

инертные. Ионы **активных** электродов непосредственно участвуют в электрохимической реакции (например, медный и цинковый электроды). Активные электроды подразделяются на электроды первого и второго рода. Потенциал **электродов первого рода** зависит от активности либо только катиона металла (например, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.), либо только аниона. Они бывают металлические и газовые. Потенциал **электродов второго рода** обратим как по отношению к катиону, так и аниону (например, хлорсеребряный электрод).

Инертные электроды (**электроды третьего рода**) не участвуют в электрохимической реакции, а выполняют функцию переносчиков электронов между находящимися в растворе окисленной и восстановленной формами сопряженной редокс пары. Поэтому их иногда рассматривают как окислительно-восстановительные электроды.

Мембранные электроды делятся на группы:

- 1) стеклянные;
- 2) твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- 3) жидкостные;
- 4) газовые;
- 5) электроды для измерения активности биологических веществ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Поясните понятия: электрод, электродный процесс, электрохимическая реакция.
2. Какое уравнение описывает взаимосвязь между потенциалом и концентрацией компонента в растворе?
3. Как классифицируются электроды по их назначению?
4. Какова классификация индикаторных электродов по механизму возникновения электродного потенциала?

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Принцип потенциометрических методов анализа

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки в отсутствие тока, которая зависит от активности определяемого иона в растворе и описывается уравнением Нернста

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{S}{n} \lg a,$$

где $E_{Ox/Red}$ – окислительно-восстановительный потенциал системы;
 $E_{Ox/Red}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы;

n – заряд исследуемого иона с соответствующим знаком;

a – активная концентрация определяемого иона;

$S = \frac{2,303RT}{F}$ – крутизна электродной функции индикаторного электрода,

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея. При 25°C $S = 0,059$.

Роль электрохимической ячейки в потенциометрии выполняет гальванический элемент. При этом один из электродов ячейки должен быть неполяризуемым ***индикаторным электродом***, потенциал которого зависит от активности определяемого иона. Второй электрод выполняет функцию ***электрода сравнения***. Его потенциал должен быть постоянен, известен и не зависеть от состава изучаемого раствора. Измерение ЭДС замкнутой электрохимической ячейки проводится практически в отсутствие тока. При этом величина ЭДС цепи равна разности потенциалов между электродами электрохимической ячейки (индикаторным и стандартным).

3.2. Индикаторные электроды в потенциометрии

Главное свойство индикаторного электрода, которое определяет его функцию в потенциометрическом анализе – ***прямая зависимость электродного потенциала от активности (концентрации)***

определяемого иона. Кроме этого, **индикаторные электроды** должны удовлетворять следующим **требованиям**:

- а) потенциал электрода должен быть воспроизводимым;
- б) отклик электрода на изменение концентрации (активности) ионов должен быть быстрым;
- в) электрод должен обладать определенной химической устойчивостью.

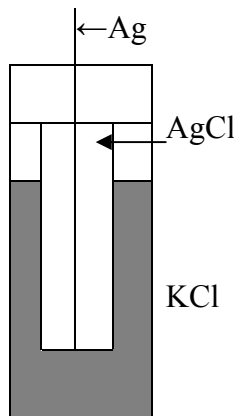
Индикаторные электроды бывают электронообменными (металлическими) и ионоселективными (мембранными).

3.2.1. Металлические индикаторные электроды

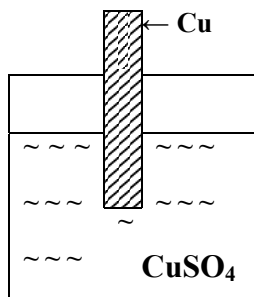
Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Классификация электродов по типу электрохимической реакции

МЕТАЛЛ – РАСТВОР		
ЭЛЕКТРОДЫ I РОДА Металл (Ag, Zn, Cu, Cd) – раствор соли этого металла	ЭЛЕКТРОДЫ II РОДА Металл – соль этого металла↓ – раствор, содержащий анион этой соли	ЭЛЕКТРОДЫ III РОДА Благородный (инертный) металл (Pt, Au, Pd) – Ох/Red
<p>Изготавливают из металлов, которые непосредственно участвуют в электрохимической реакции, выполняя роль восстановленной формы обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd). Это электроды обратимые по катиону. Они представляют собой металлическую пластину или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в</p>	<p>Хлоридсеребряный электрод $Ag AgCl KCl_{нас.} Cl^-$ Электрод P-p</p> 	<p>Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Материал таких электродов не принимает участия в электродной реакции, а является лишь посредником в передаче электронов между восстановленной и окисленной формами редокс пары полуреакции, протекающей в растворе. Например, на границе платиновой пластинки, погруженной в раствор солей</p>

растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция:



Так как активность твердой фазы равна единице, реальный потенциал этого электрода зависит только от концентрации катионов металла и описывается уравнением:

$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]$$

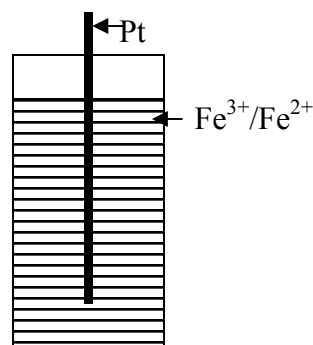
Следовательно, по результатам измерения потенциала активного металлического электрода можно судить об активности (концентрации) ионов одноименного металла в растворе.

$$E_{Ag^+/Ag^0} = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0,059 \lg \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

А) стандартный, если $[Cl^-] = const$;

Б) индикаторный, если $[Cl^-] \neq const$;

$FeCl_2$ и $FeCl_3$, при сочетании ее с другими электродами происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление в Fe^{2+} . При этом сама платина не участвует в полуреакции, и продукты реакции не выделяются на электроде.



Потенциал такого электрода является функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Например, потенциал платинового электрода в растворе, содержащем Fe^{2+} и Fe^{3+} , может быть рассчитан по формуле:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Поэтому такие электроды называются окислительно-восстановительными, обычно их применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

3.2.2. Мембранные индикаторные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела электрод – раствор. Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является полупроницаемая мембрана. Это тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать ионы только одного знака заряда (катионы или анионы). Во многих случаях эти мембраны проницаемы преимущественно для ионов только одного вида в присутствии других ионов того же знака заряда. Например, можно изготовить электрод для определения ионов Na^+ в присутствии ионов других щелочных металлов.

Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора. Активность ионов, для которых мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:

Электрод сравнения 1	Внешний (анализируемый) раствор $[\text{A}^+] = a_1$ E_1	Мембрана E_2	Внутренний раствор $[\text{A}^+] = a_2$	Электрод сравнения 2
-------------------------	--	-------------------	---	-------------------------

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^+ , проникающего через мембрану в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают **граничные потенциалы E_1 и E_2** , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью

двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы, можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый **мембранный потенциал** E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = const + \frac{2,303 RT}{n F} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}$$

где **const** – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; **n** – заряд иона, участвующего в обмене, с учетом его знака. Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе (a_2) постоянна, то потенциал мембранного электрода E_M линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе: $E_M = const + \frac{2,303 RT}{n F} \cdot \lg a_1$.

При стандартных условиях для однозарядного иона уравнение приобретает упрощенный вид: $E_M = const + 0,059 \cdot \lg a_1$.

В соответствии с **природой активного материала мембраны** различают:

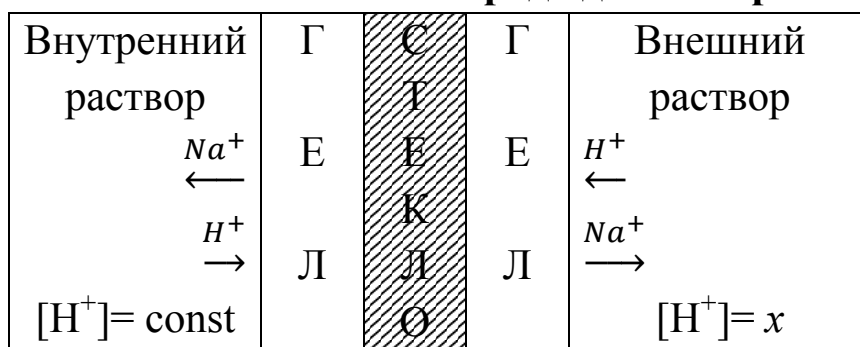
- **первичные ИСЭ**:
 - а) электроды с жесткой матрицей – стеклянные;
 - б) электроды с твердой мембраной;
- **ИСЭ с подвижными носителями**: электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; сенсibilизированные (активированные): газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения.
- **Твердые электроды** – в качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $Ag_2S - AgCl$, $Ag_2S - CuS$), с ионной проводимостью по катиону или аниону.

Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторидселективный электрод, широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов.

Наибольшее распространение в практике потенциометрического анализа получили *стеклянные электроды*. Самым известным из них является электрод для измерения рН, обладающий обменной функцией по иону водорода. Он вытеснил все другие индикаторные электроды, пригодные для проведения кислотно-основного титрования. Электрод состоит из стеклянного шарика, который является тонкой рН-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22 % Na₂O, 6 % CaO, 72 % SiO₂. Внутренним раствором в электроде служит раствор соляной кислоты с определенным значением рН (обычно 0,1 М HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутрь электрода помещается серебряная проволочка.

Перед использованием электрод замачивают в 0,1М растворе HCl. При этом поверхность мембраны гидратируется с образованием слоя геля кремневой кислоты (Na⁺GeI⁻) толщиной 10⁻⁴÷10⁻⁵мм. Гидратация сопровождается обменной реакцией между однозарядными катионами щелочных металлов стекла (Na⁺, Li⁺) и протонами раствора: $H^+_{(раствор)} + Na^+GeI^-_{(тв.)} = Na^+_{(раствор)} + H^+GeI^-_{(тв.)}$

Схема стеклянного электрода для измерения рН



$E_1 = \text{const}$	Б		Б	$E_2 = -0,059\text{pH}$
----------------------	---	---	---	-------------------------

Многозарядные катионы стекла более прочно связаны в структуре силиката, поэтому в обменных процессах не участвуют. Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем (анализируемом) растворе, т.е. *электрод обладает водородной функцией*. Его потенциал может быть рассчитан по формуле:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

$$E = \text{const} - 0,059 \text{pH}.$$

В величину *const* входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регулярной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум стандартным растворам. Использование данного электрода ограничено границами измерения рН. В сильноокислой и сильнощелочной среде погрешность измерений (ΔpH) резко возрастает. В сильнощелочных средах заниженные результаты объясняются участием в ионном обмене на границе мембраны ионов щелочи. Недостатками стеклянного электрода также являются высокое сопротивление и хрупкость. Однако при аккуратной работе стеклянный электрод служит долго и надежно. Потенциал хорошо вымоченного электрода устанавливается быстро и хорошо воспроизводится. С помощью стеклянного электрода измерения можно проводить в присутствии газов, окислителей и восстановителей как в водной, так и в смешанных и неводных средах. Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к

другим ионам. В настоящее время созданы электроды для определения ионов натрия, калия и других ионов.

В *жидкостных электродах* мембраной является раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, несмешивающемся с водой. Жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д.

В *газочувствительных электродах* используется газопроницаемая мембрана из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемой смеси газов. Известны электроды для определения SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 .

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Основные виды мембранных электродов

1. Электроды с твердой мембраной

Твердые электроды – в качестве мембран в твердых электродах используются:

а) Гомогенная мембрана

–Стеклянный электрод (мембрана: стекло) (рис. 3.2.).

–Фторид-селективный электрод (мембрана: пластинка из LaF_3) (рис. 3.3).

Монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CuS}$), с ионной проводимостью по катиону или аниону.

Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторидселективный электрод, широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов.

б) Гетерогенная мембрана – смесь полимера с твердым веществом, обладающим ионнообменными свойствами.

–Хлорид-селективный электрод (мембрана: AgCl + парафин).

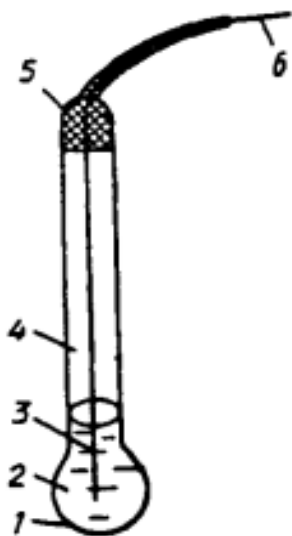
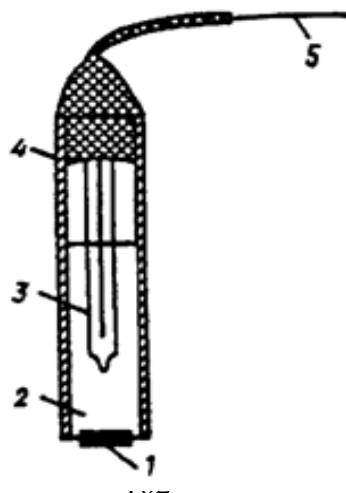


Рис. 3.2. Стеклоый электрод для измерения рН:

1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана (специальное стекло, которое в растворе покрывается слоем геля); 2 – 0,1 М раствор HCl , насыщенный AgCl ; 3 – стандартный электрод (серебряная проволочка); 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод.

Рис. 3.3. Фторид-электрод:

1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – стандартный раствор
3 – внутренний
4 – изоляция; 5 –



селективный

– внутренний $\text{NaF} + \text{NaCl}$; электрод сравнения; токоотвод.

3. Электроды с жидкой мембраной

Мембрана: полимер, насыщенный раствором жидкого ионита, который не смешивается с водой. Определяемый ион должен растворяться в воде и иметь малую молекулярную массу. Противоион должен плохо растворяться в воде и иметь большую молекулярную массу (рис. 3.4.).

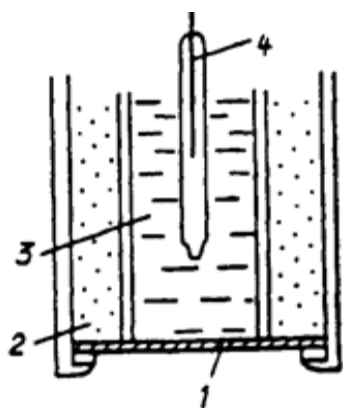


Рис.3.4. Ионселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):

- 1 – мембрана;
- 2 – ионит;
- 3 – внутренний стандартный раствор;
- 4 – внутренний электрод сравнения.

3. Газоселективные электроды

Аммиачный электрод (мембрана: гидрофобная газопроницаемая) (рис. 3.5.).

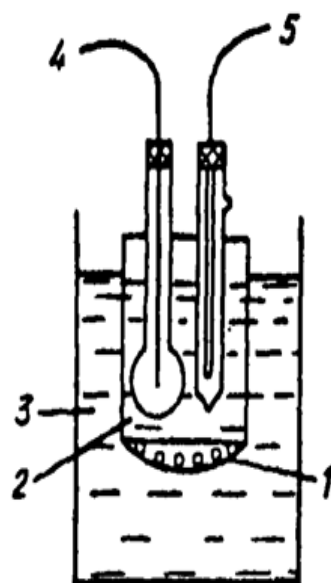


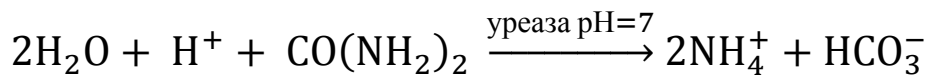
Рис. 3.5. Газоселективный электрод для определения NH_3 :

- 1 – гидрофобная газопроницаемая мембрана;
- 2 – внутренний раствор электролита;
- 3 – анализируемый раствор;
- 4 – NH_4^+ -селективный электрод;
- 5 – электрод сравнения.

4. Ферментативные (пленочные) электроды

Мембрана: гель, который содержит фермент.

Электрод для определения мочевины: гель содержит фермент уреазу (рис. 3.6.). Мочевина диффундирует в гель, где происходит каталитическая реакция с образованием NH_4^+ .



Электрод реагирует на NH_4^+ .

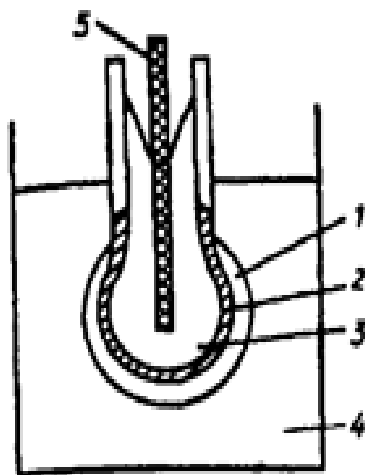


Рис.3.6. Ферментный электрод для определения мочевины по ферментативной реакции:

- 1 – гель, содержащий фермент уреазу;
- 2 – стеклянная мембрана, селективная к NH_4^+ – ионам;
- 3 – внутренний стандартный раствор NH_4^+ ;
- 4 – субстрат;
- 5 – внутренний электрод сравнения.

3.3. Электроды сравнения в потенциометрии

Измерение потенциала индикаторного электрода проводится относительно электрода сравнения. Классическим электродом сравнения является стандартный водородный электрод. Но сложность конструкции и высокая чувствительность к условиям работы не позволяют его использовать для серийных измерений. Электрод сравнения в потенциометрическом анализе должен быть прост в изготовлении и сохранять практически постоянный и воспроизводимый потенциал при проведении измерений как в стационарных, так и мобильных условиях. Кроме того, он должен *соответствовать следующим требованиям:*

- а) потенциал электрода не должен зависеть от активности определяемого иона;

- б) потенциалоопределяющая электродная реакция должна быть обратимой;
- в) должен мало изменять свой равновесный потенциал при прохождении небольшого тока.

Этим условиям удовлетворяют *электроды второго рода*. Они состоят из металла, покрытого слоем малорастворимой соли этого же металла, погруженного в раствор соли с одноименным анионом. Постоянство потенциала такого электрода достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. Наибольшее распространение получили *хлорсеребряный и каломельный электроды*.

Хлорсеребряный электрод представляет серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и помещенную в насыщенный раствор хлорида калия. На поверхности электрода протекает обратимая реакция: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Потенциал такого электрода, исходя из уравнения Нернста, рассчитывается по формуле:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Поскольку известна величина произведения растворимости AgCl :

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,75 \cdot 10^{-10}$$

откуда $a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$, то потенциал серебряного электрода будет

зависеть от активности Cl^- -ионов:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Как видно из уравнения, потенциал электрода зависит от концентрации хлорид-ионов, которая в насыщенном растворе KCl является постоянной, что обеспечивает постоянное значение электродного потенциала, которое относительно водородного электрода при 25°C равно $0,197 \text{ В}$.

3.4. Аппаратурное оформление потенциометрии

Так как потенциометрический анализ должен проводиться в отсутствие внешнего тока, в практике измерений используются **компенсационный и некомпенсационный методы** измерения ЭДС электродной пары. В **компенсационном методе** ЭДС исследуемого элемента точно компенсируется внешним источником напряжения, и через элемент ток практически не проходит. В такой системе отсутствуют процессы поляризации электрода, связанные с накоплением ионов одного знака у одного электрода и снижением – у другого, что могло бы вызывать возникновение концентрационной ЭДС с обратным знаком и привести к химическим или концентрационным изменениям в результате электролиза. Также для уменьшения поляризации электродов используются перемешивание раствора и применение деполяризаторов – веществ, вступающих в реакцию с химическими соединениями, вызывающими поляризацию электрода. В экоаналитических лабораториях для измерения ЭДС гальванических элементов используют измерительные приборы, основанные на **некомпенсационном методе**. ЭДС гальванического элемента определяется непосредственно чувствительными измерительными приборами, последовательно с которыми включается большое и точно измеренное сопротивление (5000-20000 Ом) усилителя.

Большинство лабораторий комплектуются рН-метрами и микропроцессорными иономерами с функцией потенциометрического титрования. Они могут быть использованы при автоматическом титровании как для измерения рН, так и измерения ЭДС окислительно-восстановительной реакции. На рис. 3.7. изображена схема потенциометрической ячейки, представляющей собой химический стакан с анализируемым раствором, в который погружено два электрода (индикаторный и электрод сравнения), которые подключены к лабораторному иономеру, позволяющему в зависимости от функции

индикаторного электрода измерять рН, активность сульфид-, хлорид-, нитрат-, фторид- и других ионов. При измерении рН и кислотно-основном потенциометрическом титровании электрохимическая ячейка обычно состоит из стеклянного индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. На рис. 3.8. приведены приборы для потенциометрических измерений.

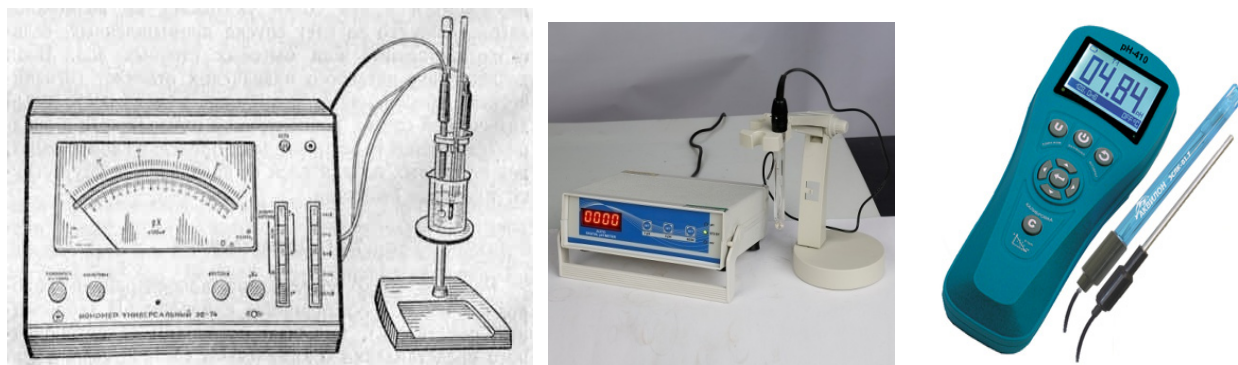
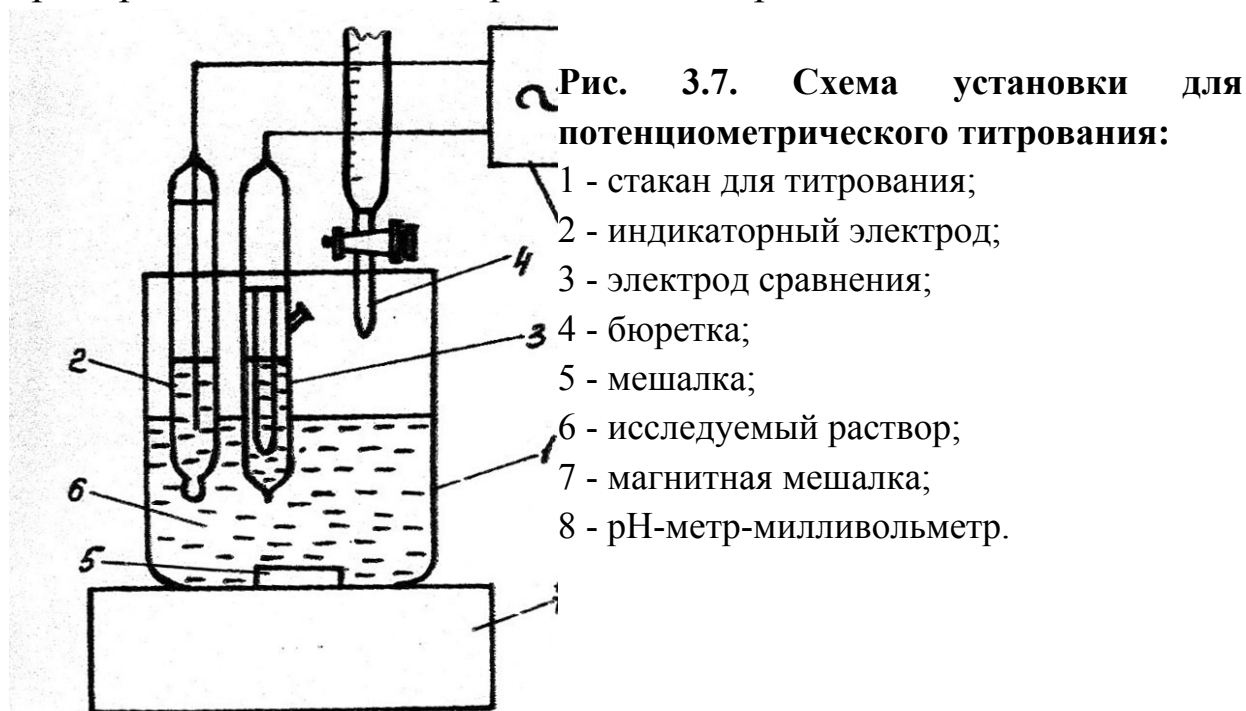


Рис. 3.8. Приборы для проведения потенциометрических измерений.

3.5. Методы потенциометрического анализа

Потенциометрические методы подразделяются на прямую потенциометрию, когда непосредственно измеряют активность того или иного иона в растворе, и косвенную, или потенциометрическое

титрование, в котором потенциометрия служит для определения точки эквивалентности в процессе титрования.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на непосредственном применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации ионов по экспериментально измеренному потенциалу электродов. При проведении измерений методом прямой потенциометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание. Этот метод называют **ионометрией**. Он широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов, хлоридов, нитритов, нитратов, фторидов, ионов жесткости воды, а также при контроле содержания токсичных ионов: S^{2-} , Cu^{2+} , CN^- . Это удобный, простой и экспрессный современный метод. Продолжительность анализа определяется только временем подготовки пробы, поскольку непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин. Метод ионометрии обладает высокой чувствительностью за счет способности ионоселективных электродов измерять концентрации до 10^{-6} моль/дм³. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0,05–0,1 см³. К недостаткам метода следует отнести возможность определения только свободных ионов в растворах и необходимость постоянного контроля величины стандартного потенциала. В табл. 3.4. представлены условия применения ионселективных электродов для определения различных ионов.

Таблица 3.4

Условия применения ионселективных электродов

Определяемый ион	Исполнение *	Диапазон измерений, моль/дм ³	Нижний предел обнаружения, мг/дм ³	Допустимый диапазон, рН	Температура применения, °С	Мешающие ионы
Аммоний NH ₄ ⁺	П	10 ⁻⁵ ÷1	0,20	1÷9	<50	Катионные ПАВ
Литий Li ⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1		2÷12	<50	
Натрий Na ⁺	П	10 ⁻⁷ ÷1		8÷11	<80	K ⁺ , Li ⁺ , H ⁺ , NH ₄ ⁺
Калий K ⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1	0,40	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Серебро Ag ⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,01	0÷9		
Таллий Tl ⁺	Х	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,20	1÷11		
Магний Mg ²⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1		4÷12	<50	
Кальций Ca ²⁺	П	10 ⁻⁶ ÷1	2,30	2÷12	<50	Катионные ПАВ
Барий Ba ²⁺	П	10 ⁻⁵ ÷1	1,40	2÷12	<50	
Медь Cu ²⁺	К, Х	10 ⁻⁵ ÷1	0,006	2÷8	<80	Ag ⁺
Кадмий Cd ²⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,01	2÷8	<50	Ag ⁺
Свинец Pb ²⁺	К, Х	10 ⁻⁷ ÷0,1	0,02	2÷8	<50	Ag ⁺
Железо Fe ³⁺	Х	10 ⁻⁵ ÷0,01	0,06	0÷2		
Хром Cr ⁶⁺	Х	10 ⁻⁷ ÷10 ⁻⁴	0,006	0÷2		
Анионные ПАВ	П	10 ⁻⁵ ÷ насыщение	3,00	1÷10		
Фторид F ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,06	2÷13	<80	ОН ⁻
Хлорид Cl ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,35	1÷13	<80	Γ, BF ₄ ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻
Бромид Br ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,40	1÷13	<80	Γ, S ²⁻
Иодид I ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,06	0÷13	<80	S ²⁻
Цианид CN ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷0,01	0,03	4÷13	<80	Γ, S ²⁻
Изоцианат CNS ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷0,1	0,6	2÷10	<80	Γ, CN ⁻
Фторборат BF ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷1		2÷12	<50	
Сульфид S ²⁻	К, Х	10 ⁻⁶ ÷0,1	0,003	4÷13	<50	
Нитрат NO ₃ ⁻	П	10 ⁻⁵ ÷0,1	1,30	1÷10		
Хлорат ClO ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷0,1	1,00	1÷10		
Карбонат CO ₃ ²⁻	П	10 ⁻⁵ ÷0,01	0,6	1÷10		

*П – пленочные электроды; К – кристаллические электроды;
Х – халькогенид.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности химической реакции между титрантом и

определяемым веществом по изменению потенциала индикаторного электрода, величина которого зависит от концентрации определяемого иона. Для этого в ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта и строят кривую титрования. На рис. 3.9. изображены четыре способа представления кривых титрования.

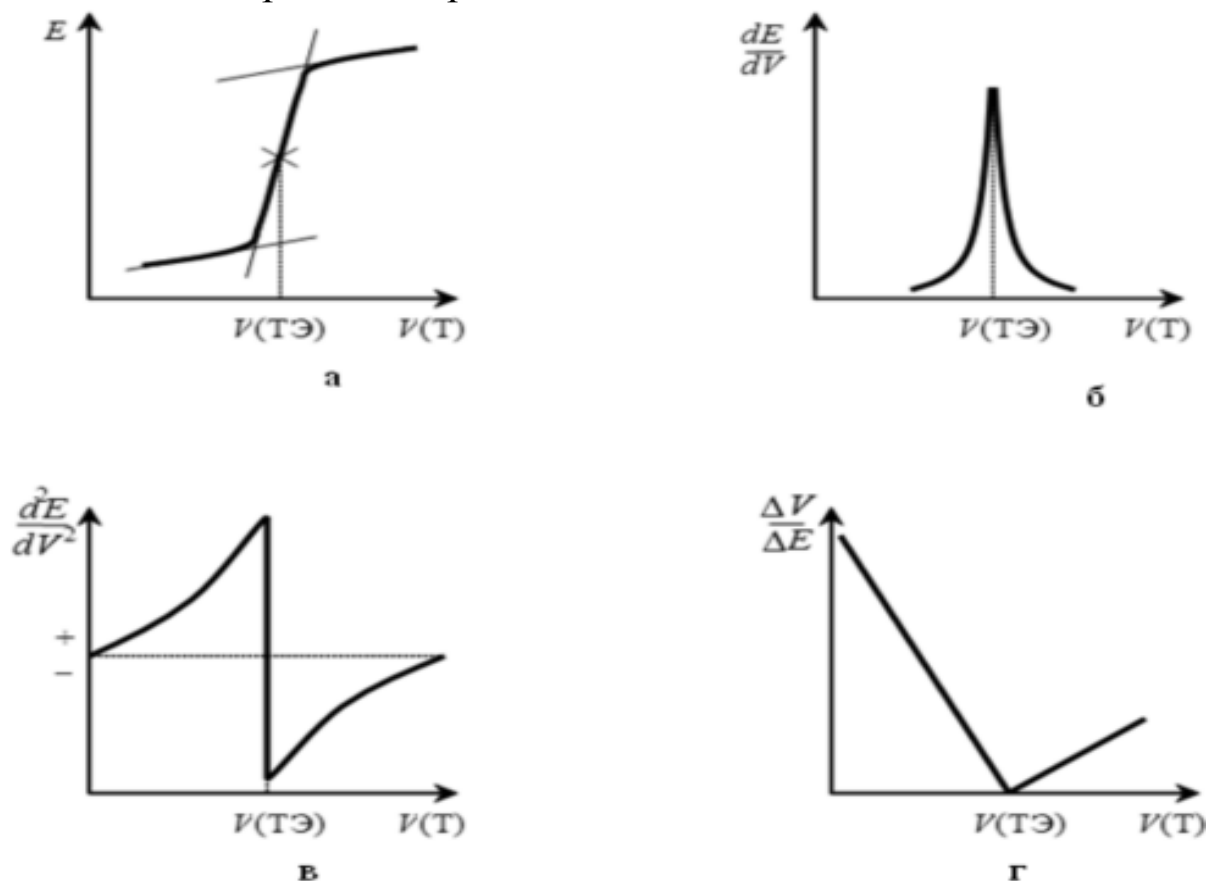


Рис. 3.9. Кривые потенциометрического титрования:

а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая; в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

График зависимости потенциала индикаторного электрода (E) от объема добавленного титранта (V) (рис.3.9.а) – так называемая **интегральная кривая потенциометрического титрования** соответствует классической кривой, например, при титровании кислоты щелочью. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Точка перегиба на кривой отвечает точке

эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой. Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят **дифференциальную кривую потенциометрического титрования** в координатах $\Delta E/\Delta V$ от V (рис.3.9.б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 3.9.в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E/\Delta^2 V$ – объем титранта, V . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой. На рис. 3.9.г показана **кривая Грана** – зависимость $\Delta V/\Delta E = f(V)$. При построении кривых потенциометрического титрования на основе реакции нейтрализации обычно используют зависимость рН от V или $\Delta \text{pH}/\Delta V$ от V или $\Delta^2 \text{pH}/\Delta^2 V$ – от V или $\Delta \text{pH}/\Delta E = f(V)$.

В табл. 3.5. приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют электроды II рода.

Таблица 3.5

Варианты потенциометрического титрования

Тип реакции	Измеряемая величина	Электроды		Определяемые вещества
		Индикаторный	Сравнения	
Нейтрализации	рН	водородный, хингидроны, стеклянный	Электроды II рода (хлорсеребряный, каломельный)	кислоты, основания, соли
Окислительно-восстановительная	E	инертные (металлические III рода)		окислители, восстановители
Комплексообразования	pMe	Me-селективные; металлические электроды I рода		$\text{Me}^{n+}; n > 1$
Осаждения	pAg, pCl, pI, pBr	ионоселективные серебряный.		ионы, образующие осадки

В потенциометрическом титровании применимы кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования, а также процессы осаждения, протекающие быстро и количественно. Выбор индикаторных электродов в процессе титрования зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. Для кислотно-основного титрования в качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциметрией и титриметрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциметрии здесь не существует искажения результатов за счет диффузионного потенциала, его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов. Поэтому результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциметрии. Кроме того, нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона. К числу преимуществ перед визуальным титрованием, прежде всего, относятся исключение субъективных ошибок, возможность анализа мутных и окрашенных растворов, работа с растворами на основе смешанных и неводных растворителей, документальность и сравнительно легкая автоматизация. Основное преимущество заключается в возможности дифференцированного титрования компонентов смеси. Сочетание преимущества инструментального фиксирования конечной точки и влияния органического растворителя на кислотно-основные свойства позволяет, например, зафиксировать отдельные скачки титрования для смеси пяти кислот – хлорной, соляной, салициловой, уксусной и фенола, что совершенно невозможно сделать с помощью индикаторов. К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. В чем сущность метода прямой потенциометрии?
3. На чем основан метод потенциометрического титрования?
4. В чем состоит принцип выбора индикаторного электрода?
5. Каково устройство и принцип действия стеклянного электрода?
6. Каково устройство и принцип действия хлорсеребряного электрода?
7. Каковы типы кривых титрования в потенциометрии?
4. Как находят точку эквивалентности по кривым титрования?
5. Как выполняют расчет по результатам титрования?
6. Что отличает металлические индикаторные электроды от мембранных?
7. В каких случаях применимы инертные металлические электроды?
8. Каким требованиям должны удовлетворять мембраны, применяемые для изготовления ионоселективных электродов?
9. Какие электроды могут служить индикаторными в кислотно-основном потенциометрическом титровании?
10. Преимущества и недостатки потенциометрического метода анализа.

4. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Основные принципы кулонометрии. Законы Фарадея.

В основе кулонометрического метода анализа лежит процесс электролиза. *Электролиз* – окислительно-восстановительная реакция, проходящая на электродах под действием электрического тока. Как правило, с помощью электролиза проводят реакции, которые, согласно законам термодинамики, самопроизвольно протекать не могут. Учитывая природу описанных явлений, электрохимическую ячейку в кулонометрии называют *электролитической*. Она включает как минимум два электрода: *рабочий электрод*, на котором происходит целевая электрохимическая реакция (электролиз), и *вспомогательный электрод*, который выполняет функцию противоиэлектрода и используется для получения замкнутой электрической цепи при пропускании тока от внешнего источника.

Чтобы обеспечить протекание электрохимической реакции, рабочий электрод электролитической ячейки должен быть *электронообменным*. К этой группе электродов относятся: металлические инертные (III рода), газовые и металлические активные электроды I рода. Среди них наиболее универсальными являются *металлические инертные (окислительно-восстановительные) электроды*, металл которых непосредственно не участвует в электрохимической реакции, но служит переносчиком электронов. Это позволяет проводить кулонометрические измерения с использованием одного электрода для большого числа электроактивных веществ различной природы. На практике рабочие электроды изготавливаются из инертных материалов: платины, графита, стали, ртути, никеля, титана и др. Конструкция и материал вспомогательного электрода обычно идентичны рабочему электроду. При проведении анализа электроды ячейки помещают в раствор электролита, через который пропускают электрический ток. При этом катионы движутся к катоду (–), а анионы – к аноду (+). На катоде происходит полуреакция восстановления, а на аноде – полуреакция

окисления ионов. Количественные расчеты в кулонометрии базируются на **законах Фарадея**, которые устанавливают зависимость между массой вещества, выделившегося при электролизе, и количеством электричества, прошедшего через электролитическую ячейку.

Первый закон Фарадея: количество электропревращенного (восстановленного или окисленного в процессе электролиза) вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

Второй закон Фарадея: массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам. (Электрохимический эквивалент характеризует массу электропревращенного вещества при прохождении через раствор 1 Кл электричества).

Математическое выражение для **объединенного закона Фарадея**, которое дает возможность рассчитать массу электропревращенного вещества m (г), выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

где Q – количество электричества, кулон. $Q = I \cdot t$;

I – сила тока, (мА);

t – время электролиза, (с);

M – молярная масса, г/моль;

n – число электронов, участвующих в полуреакции окисления и восстановления на электродах;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль·экв;

$\frac{M}{n \cdot F}$ – электрохимический эквивалент.

Если измерено количество электричества Q , то, согласно **закону Фарадея**, можно рассчитать массу анализируемого вещества m . Однако гарантировать правильность полученного результата можно только при *соблюдении ряда условий*:

- затраченное количество электричества должно быть израсходовано только на электролиз определяемого веществ, т.е. **выход по току** должен быть равен 100 %. Для выполнения этого условия должна быть исключена любая возможность протекания побочных электрохимических реакций (электролиз растворителя и других компонентов раствора);
- необходимо с максимальной точностью определять количество электричества, затраченного на электролиз;
- следует обеспечить надежный способ фиксации момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакции.

4.2. Основные методы кулонометрического анализа

Различают два основных вида кулонометрических определений: **прямую кулонометрию** и **кулонометрическое титрование**.

В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению. Поэтому этот метод может быть использован только для анализа электроактивных веществ.

В кулонометрическом титровании определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора. В этом случае результат анализа не зависит от электрохимической активности анализируемого вещества. Прямая кулонометрия обычно выполняется в **потенциостатическом** режиме (при постоянном потенциале), кулонометрическое титрование – в **гальваностатическом** (при постоянной силе тока).

4.2.1. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии состоит в проведении электролиза раствора, содержащего **определяемое электроактивное вещество** при постоянном заранее выбранном потенциале рабочего электрода. Потенциал рабочего электрода устанавливают по результатам

анализа соответствующих поляризационных кривых, отражающих зависимость силы тока (I) от напряжения (E) в области, где достигается предельный ток. Он называется **потенциалом выделения вещества** в процессе электролиза. В ходе анализа величина потенциала строго контролируется и поддерживается на постоянном уровне. Для этого в электролитическую ячейку дополнительно вводится электрод сравнения (хлорсеребряный или каломельный), относительно которого в потенциометрической цепи измеряется и контролируется величина потенциала рабочего электрода. Такой режим работы гарантирует полное электропревращение определяемого вещества и исключает возникновение побочных реакций, что обеспечивает основное условие кулонометрического анализа – 100%-й выход по току.

Определение количества электричества в потенциостатической кулонометрии осложняется изменением силы тока с понижением концентрации электроактивного вещества в процессе электролиза. Эта зависимость подчиняется экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot t},$$

где I_0 – сила тока в начале электролиза, А;

I_t – сила тока в момент времени t , А;

t – время электролиза, с;

k – константа, включающая коэффициент диффузии, площадь электрода, скорость перемешивания и др. Графическая зависимость падения силы тока со временем представлена на рис. 3.10.

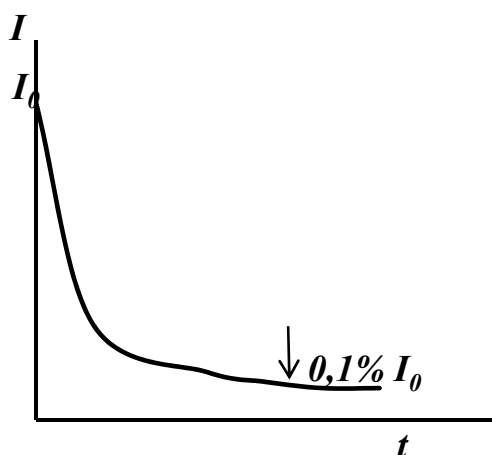


Рис. 3.10. Зависимость силы тока (I) от времени (t) электролиза в методе прямой кулонометрии.

Окончание электрохимической реакции обычно фиксируется по прекращению изменения силы тока в течение некоторого времени (когда ток достигает 0,1 % своего начального значения). В практике выполнения анализа в потенциостатическом режиме количество электричества, израсходованное на протекание электрохимической реакции, определяется либо расчетным путем из зависимости силы тока от времени: $Q = \int I(t) \cdot dt$ в промежутке времени от 0 до t , (Q можно определить графически по площади под кривой $I = f(t)$ на рис. 3.10), либо измеряется экспериментально с помощью интеграторов тока или кулонометров. Кроме того, можно построить полулогарифмическую зависимость силы тока от времени $\lg I = f(t)$, которая представляет прямую линию с углом наклона к оси абсцисс α . Затем рассчитать количество электричества по формуле: $Q = I_0 / (2,3t \operatorname{tg} \alpha)$.

Чтобы измерить количество электричества опытным путем, в электрическую цепь последовательно с электрохимической ячейкой включают *химический кулонометр*, в котором протекает хорошо известная электрохимическая реакция. При этом за определенный промежуток времени на электрохимическое превращение вещества в анализируемом растворе и в кулонометре затрачивается одно и то же количество электричества. Поэтому измерение количества электричества сводится к определению количества вещества, участвующего в электрохимической реакции в кулонометре.

В *электрогравиметрических кулонометрах* (серебряный, медный) определяется масса металла, осаждающегося на катоде. В газовых кулонометрах измеряется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса. Следует особо подчеркнуть, что потенциостатическая кулонометрия – **единственный безэталонный прямой метод** анализа в электрохимии. В отличие от других методов, он не требует приготовления стандартных (эталонных) растворов, что значительно упрощает анализ и сокращает время его проведения.

Метод прямой кулонометрии используют при выделении металлов: Bi, Co, Cu, Ni, Pb на ртутных или платиновых электродах; при определении металлов по изменению степени окисления: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; при окислении Cl^- , Br^- , I^- и CNS^- и т.д.

4.2.2. Кулонометрическое титрование

Наиболее распространенный метод кулонометрического анализа – кулонометрическое титрование в гальваностатическом режиме. Он отличается простотой аппаратного оформления, высокой точностью и надежностью. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие состоит в том, что в обычных титриметрических методах титрант заранее готовится по точной навеске или стандартизируется по первичным стандартам. В методе кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом. Это значительно сокращает время анализа и позволяет использовать в качестве титранта малоустойчивые, летучие растворы, например, Cl_2 , Br_2 , SnCl_2 и др. Такой титрант называется **электрогенерированным кулонометрическим титрантом**, а электрод, на котором его получают, **генераторным**. Например, в основе кулонометрического титрования церия (IV) раствором железа (II) лежит такая же химическая реакция, как и в классическом методе объемного титрования: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ (реакция в растворе).

Однако раствор соли двухвалентного железа не готовят и не прибавляют из бюретки к анализируемому раствору, а генерируют из ионов трехвалентного железа в процессе электролиза:



Титрант в косвенной кулонометрии может бить *электрогенерирован из материала электрода* (серебро, медь, хром), *из растворителя* (H^{+} и OH^{-} при электролизе воды) или *из дополнительно вводимого вспомогательного вещества*. Выполнение требований к анализу в кулонометрическом титровании осуществляется следующим образом:

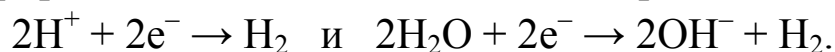
— 100%-й выход по току обеспечивает многократный избыток вспомогательного вещества, из которого электрогенерируется титрант. Это нивелирует уменьшение его концентрации в процессе электролиза, что позволяет сохранить постоянное значение потенциала рабочего электрода и соответственно исключить протекание побочных реакций. Важно, что в этих условиях реакция между определяемым веществом и электрогенерированным титрантом протекает стехиометрично и быстро. При получении титранта из материала электрода или воды избыток создается естественно условиями эксперимента, в то время как при введении вспомогательного реагента соблюдение этого условия должно контролироваться особо. Например, ранее описанная методика кулонометрического титрования Ce^{4+} предусматривает введение большого избытка ионов Fe^{3+} , что позволяет избежать выделения на рабочем электроде газообразного водорода в результате электрохимического разложения воды. Количество электричества при кулонометрическом титровании, когда сила тока поддерживается постоянной, легко рассчитывается по результатам измерения времени, затраченного на электролиз: $Q = I \cdot t$. Поскольку время и ток можно измерять с очень высокой точностью, главным фактором, который определяет точность всего метода, становится **фиксация точки эквивалентности**.

Точка эквивалентности (т. е. появление малейшего избытка реагента) может быть *зафиксирована различными методами*:

- а) с помощью химических индикаторов (крахмал с йодом);
- б) электрохимическими методами (амперометрия или потенциометрия);
- в) спектрофотометрическими методами.

Следует подчеркнуть, *что в кулонометрическом титровании в отличие от классического титриметрического анализа при индикации точки эквивалентности измеряется не эквивалентный объем титранта, а время, затраченное на электрогенерацию титранта к моменту достижения точки эквивалентности в реакции взаимодействия определяемого вещества с электрохимически получаемым титрантом.* На основании полученного результата по закону Фарадея рассчитывается *масса титранта*, по величине которой *находится количество анализируемого вещества.* В кулонометрическом титровании используют химические реакции различного типа: кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения. Можно определять неорганические и органические вещества. Примером использования окислительно-восстановительных реакций в кулонометрическом титровании может быть определение восстановителей, например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, когда в раствор в качестве вспомогательного вещества добавляют избыток KI и при постоянном токе проводят его электролиз. При этом на аноде выделяется I_2 , который взаимодействует с определяемым восстановителем. Точку эквивалентности определяют, используя в качестве индикатора крахмал, который образует с малейшим избытком йода комплекс с характерной окраской ярко-синего цвета.

При кулонометрическом титровании с использованием реакции нейтрализации титрант обычно генерируется из воды (растворителя). Например, кулонометрическое определение кислот основано на генерировании OH^- ионов за счет электролиза воды на катоде:



Образовавшиеся гидроксидные ионы выполняют роль титранта, вступая во взаимодействие с протонами кислоты. Для индикации

точки эквивалентности в этом случае применяется потенциометрическая система, которая состоит из стеклянного (индикаторного) и хлорсеребряного электрода сравнения, соединенных с рН-метром. Такая система позволяет следить за изменением рН титруемой системы и по скачку титрования дает возможность определять точку эквивалентности.

В общем случае установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие узлы:

- 1) источник постоянного тока;
- 2) устройство для определения количества электричества;
- 3) электролитическую ячейку с генераторным электродом;
- 4) индикаторную систему для определения конца титрования;
- 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Кулонометрическое титрование имеет значительные *преимущества* не только перед прямой кулонометрией (быстрота выполнения, нетрудоемкость анализа, отсутствие дорогостоящей аппаратуры, возможность анализа неэлектроактивных веществ), но и перед объемным титрованием, так как в амперостатическом титровании не надо заранее готовить рабочие растворы и устанавливать их точную концентрацию. При кулонометрическом титровании в качестве электрогенерированных титрантов можно применять вещества, малоустойчивые в обычных условиях и поэтому непригодные для приготовления рабочих растворов, например, Cu_2SO_4 , SnCl_2 , Cl_2 , Br_2 и др. Это единственный из косвенных методов анализа (методов титрования), который не требует приготовления стандартных растворов.

Кулонометрический метод можно автоматизировать и управлять им дистанционно, что имеет большое значение для определения радиоактивных элементов. Кулонометрия при постоянной силе тока пригодна для определения малых количеств препарата (до 10^{-6} моль/дм³) с небольшой погрешностью. Регулируя силу тока, можно легко и с высокой точностью вводить в раствор небольшие порции реагента, тогда как в классическом титриметрическом анализе дозировка малых объемов даже сильно разбавленных

растворов приводит к значительным ошибкам. Так как современные приборы позволяют определить силу тока и время с погрешностью не более 0,01 %, точность кулонометрического титрования лимитируется только величиной индикаторной погрешности и составляет, как правило, от 0,05 до 0,1 %. Метод характеризуется высокой селективностью, позволяя определять вещества в растворе без предварительного химического разделения. По совокупности характеристик амперостатическая кулонометрия является точным, чувствительным, простым и надежным методом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Описать процесс электрохимического превращения вещества на электроде с использованием закона Фарадея.
2. Дать определение термина «потенциал выделения».
3. Представить график изменения тока от времени электролиза в методе прямой кулонометрии.
4. Привести примеры электродных реакций в методе прямой кулонометрии.
5. Представить схему установки для проведения электролиза и определения количества вещества.
6. Сущность метода кулонометрического титрования.
7. Описать способ определения содержания кислоты методом кулонометрического титрования.
8. Написать реакции, описывающие электрохимическое получение реагента и его взаимодействие с определяемым веществом при определении кислоты.
9. Описать способ определения содержания тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования.

5. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. Основные понятия кондуктометрии

Кондуктометрический метод анализа основан на использовании зависимости *электропроводности (электрической проводимости) растворов от их концентрации. Электрической проводимостью (электропроводностью)* называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. В аналитической практике метод кондуктометрии чаще всего используется для анализа растворов электролитов, которые относятся к проводникам второго рода и обладают ионной проводимостью. В таких растворах основными носителями электрического заряда являются ионы. При этом влияние на электропроводность раствора оказывают следующие процессы:

- диссоциация молекул на ионы;
- миграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

Электрическая проводимость раствора (**W**) обратно пропорциональна его сопротивлению (**R**):

$$W=1/R$$

где **W** – электропроводность раствора; **R** – сопротивление раствора.

Единицей электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В системе СИ эта единица получила название *сименс* (См). Для измерения электропроводности в кондуктометрии используется электрохимическая ячейка, которая представляет собой стеклянный сосуд с двумя впаянными в него *идентичными инертными электродами*, между которыми находится анализируемый раствор. Через раствор пропускают *переменный ток*, чтобы избежать поляризации электродов и предотвратить возможность электролиза в околоэлектродном пространстве. Электроды кондуктометрической ячейки обычно изготавливаются из платины, покрытой губчатой платиной. Они должны быть жестко закреплены на определенном расстоянии *l* друг

от друга ($l = \text{const}$), расположены строго параллельно и имеют одинаковую площадь поверхности S ($S = \text{const}$). Геометрическая форма ячейки влияет на измеряемую величину, так как растворы являются трехмерными проводниками.

Важной характеристикой кондуктометрической ячейки является **константа ячейки** (сосуда) θ :

$$\theta = l/S,$$

где l – расстояние между электродами;

S – площадь поверхности электродов.

Электрическая проводимость раствора выражается в единицах удельной, или эквивалентной проводимости. **Удельная электрическая проводимость** (χ) измеряется в См/м или мСм/см и представляет собой электрическую проводимость столба жидкости высотой 1 см и поперечным сечением 1 см². Величина удельной электропроводности может быть измерена кондуктометрами или рассчитана по результатам измерения сопротивления раствора, полученным с помощью моста сопротивлений переменного тока. Эта величина является основной в кондуктометрическом анализе и непосредственно используется в различных методах для определения концентрации анализируемого раствора.

Однако следует подчеркнуть, что **удельная электропроводность – аддитивная величина, которая определяется количеством всех ионов в растворе**. Поэтому она не дает информации о качественном составе раствора и не позволяет определить содержание каждого компонента раствора в смеси. **Эквивалентной электрической проводимостью** (λ) называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Единицей измерения λ является См·см²/моль·эquiv. Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением: $\lambda = 1000 \cdot \chi/C$, где C – молярная концентрация эквивалента, моль/дм³. Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении, т.е. когда концентрация становится бесконечно малой, стремится к некоторому

максимальному постоянному значению, зависящему только от температуры и природы электролита. Оно называется предельной электропроводностью, обозначается λ_0 или λ_∞ и может быть представлено суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов, входящих в состав электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}$$

Это выражение называют **законом независимого движения ионов**. С помощью этого закона можно легко предсказать электропроводность любого раствора с известной молярной концентрацией эквивалента C , используя для расчета значения подвижностей различных ионов, которые приводятся в справочных изданиях: $\chi = (\lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}) \cdot C$

Электропроводность раствора зависит от целого ряда факторов: от природы электролита (подвижности и заряда ионов) и его концентрации, от температуры и природы растворителя. Анализ влияния этих факторов на удельную электропроводность χ позволяет выявить ряд закономерностей.

1. Влияние природы электролита:

- степень диссоциации (α): чем больше α , тем больше χ , т.е. сильные электролиты лучше проводят электрический ток, чем слабые;
- подвижности ионов электролита (λ_{0+} и λ_{0-}): чем больше λ_{0+} , тем больше χ . Подвижности большинства ионов при комнатной температуре близки между собой и находятся в пределах 30 – 70 См·см²/моль·эquiv.

Исключение составляют ионы H^+ , OH^- , подвижности которых аномально высоки и равны, соответственно, 350 и 199 См·см²/моль·эquiv. Это явление объясняется особым эстафетным механизмом передачи заряда с участием молекул воды, когда положительно заряженный ион гидроксония H_3O^+ отдает протон H^+ соседним молекулам воды и т.д. При наложении электрического поля переход протона от H_3O^+ к H_2O будет проходить преимущественно в направлении поля. При этом наряду с обычной миграцией ионов H_3O^+ заряд будет переноситься по эстафетному механизму, что приводит к более высокой подвижности H^+ по

сравнению с подвижностью других ионов. Аналогичным образом объясняется высокая подвижность OH^- ионов.

2. Природа растворителя:

- диэлектрическая проницаемость (ϵ): чем больше ϵ , тем больше χ (так как увеличивается степень диссоциации электролита за счет усиления электростатического взаимодействия между ионами растворителя и растворенного вещества);
- вязкость (η): чем больше η , тем меньше χ (так как уменьшаются подвижности ионов λ).

3. Температура (t):

- чем больше t , тем больше χ (так как увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации α , а также уменьшается η). Поэтому кондуктометрические измерения проводятся при постоянной температуре.

4. Концентрация электролита (C):

В разбавленных растворах зависимость $\chi = f(C)$ – линейная (обычно до концентраций, не превышающих 100 мг/дм^3), пока малы силы электростатического межоионного взаимодействия; в концентрированных растворах наблюдаются отклонения от линейности.

Отклонение от линейности в области больших концентраций может быть обусловлено следующими причинами:

- уменьшение скорости движения ионов из-за усиления межоионных взаимодействий;
- для сильных электролитов – усиление тормозящих эффектов (электрофоретического и релаксационного);
- для слабых электролитов – уменьшение α ;
- увеличение η ;
- ассоциация ионов в ионные пары, которые не проводят ток.

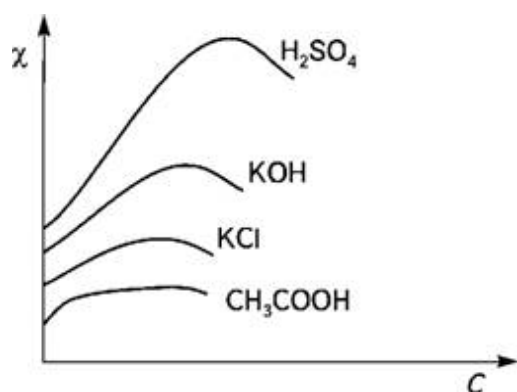


Рис. 3.11. Зависимость удельной электропроводности от концентра-ции электролита.

Так как аналитические измерения эффективны только в области прямолинейной зависимости $\chi = f(C)$, то определение концентрации по удельной электропроводности обычно проводят в разбавленных или умеренно концентрированных растворах.

Величина λ_0 является наиболее полной характеристикой электролита, так как в условиях предельного разбавления молекулы полностью диссоциированы, и на электропроводность не оказывают влияние межмолекулярное взаимодействие (в растворах сильных электролитов) и степень диссоциации (для слабых электролитов). Поэтому λ_0 имеет максимальное значение. Сопоставляя значение λ_0 слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания) с реальным значением λ , можно рассчитать его степень диссоциации ($\alpha = \lambda / \lambda_0$) и константу диссоциации (K_d). По величине предельной эквивалентной электропроводности могут быть также рассчитаны важные физико-химические характеристики: произведение растворимости и растворимость малорастворимых соединений, состав комплексных соединений.

5.2. Принцип измерения электропроводности

При измерении электропроводности прохождение тока вызывает химические реакции (электролиз), которые могут производить изменение состава раствора у электрода и вызывать поляризацию электродов. Это может являться источником погрешностей при измерениях. Во избежание этого электропроводность измеряют при переменном токе. Незначительная поляризация постоянно уничтожается при перемене направления тока. Обычно для питания схемы применяют источники тока с частотой 50–1000 Гц. Поляризацию уничтожает также платинирование электродов, т.е. покрытие их тонкоизмельченной платиной (платиновой чернью), увеличивающей поверхность электродов. Обычной аппаратурой для

измерения сопротивления, а, следовательно, и электропроводности с переменным током является мостовая схема Уитстона на приборе Кольрауша (мостик Уитстона), приведенная на рис. 3.12. Мостик Уитстона состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления ячейки R_x , магазина сопротивлений R_3 и двух сопротивлений реохорда R_1 и R_2 . Ток от источника поступает в точку А, где разветвляется к точкам В и D, через точку С возвращается к источнику. Амперметр показывает ток между точками В и D – ток разбаланса моста. С помощью реохордного моста подбирают такое соотношение между переменными сопротивлениями R_1 и R_2 , чтобы ток между точками В и D отсутствовал. Тогда выполняется соотношение: $R_x/R_3 = R_1/R_2$, из которого сопротивление ячейки R_x рассчитывается по известным величинам сопротивлений R_3, R_1, R_2 по формуле $R_x = R_3 \cdot (R_1/R_2)$. Зная сопротивление ячейки можно легко рассчитать электропроводность раствора (удельную и эквивалентную).

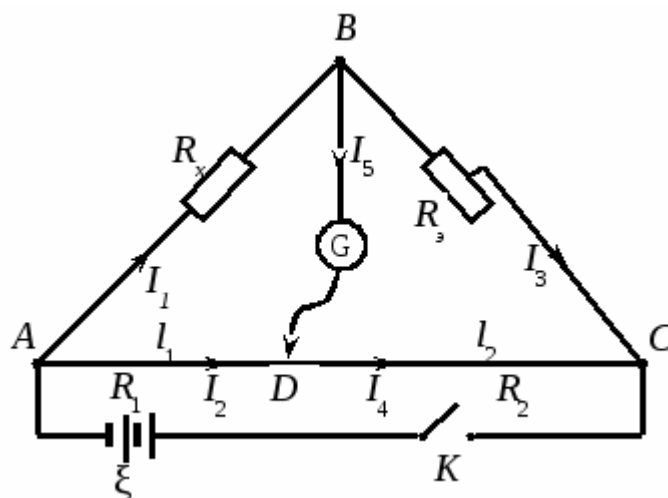


Рис. 3.12. Схема мостика Уитстона для измерения сопротивления.

5.3. Прямая кондуктометрия

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое (высокочастотное) титрование.

Прямой кондуктометрический метод основан на измерении удельной электропроводности растворов электролитов в кондуктометрических ячейках, основным элементом которых являются два платиновых электрода. При этом используют зависимость электропроводности от концентрации и два приема нахождения неизвестной концентрации.

Метод градуировочного графика. Строят графики зависимости $\chi = f(c)$, используя стандартные растворы. Он линеен в небольшом диапазоне концентраций. Затем по величине измеренной электропроводности находят искомую концентрацию раствора.

Расчетный метод. Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае при $c \rightarrow 0$ $c = 1000 \cdot \chi / (\lambda_{0+} + \lambda_{0-})$. Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине χ и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину электропроводности вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то применение метода ограничено из-за малой селективности. Чаще всего его применяют для решения следующих задач: определения общего содержания электролитов в растворе (например, определения солей в минеральной, морской, речной воде); контроля качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод); контроля качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин); контроля качества технической воды, используемой в ряде производств – фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), в технологии водоочистки, при оценке загрязненности сточных вод; определении жесткости воды; определении влаги в техническом сырье и т. д. Преимуществами метода являются простота, высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/л) и достаточная точность (2 %), а основным недостатком – малая селективность.

5.4. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование

Различия в подвижностях ионов позволяет проводить их кондуктометрическое определение титрованием. Сущность метода кондуктометрического титрования заключается в том, что в ходе титрования проводят измерение электрической проводимости раствора и строят кривую титрования. Кривая титрования имеет линейный характер с изломом в точке эквивалентности. По кривой определяют эквивалентный объем титранта и проводят расчет результатов анализа по закону эквивалентности. При проведении кондуктометрического титрования для повышения точности анализа необходимо выбирать реакцию и титрант таким образом, чтобы подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции, существенно отличались между собой. Обычно для титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции в водных и неводных растворах. Окислительно-восстановительные реакции применяются реже, поскольку многие ОВР протекают медленно, а ускорить их путем нагревания не представляется возможным, поскольку температура влияет на величину электропроводности. Кроме того, подвижности ионов, образованных одним элементом, но в разных степенях окисления, мало отличаются между собой. Характер кривых кондуктометрического титрования различен в зависимости от величины подвижности ионов определяемого вещества и титранта. Рассмотрим основные типы кривых кондуктометрического титрования (рис. 3.13).

Измерительная ячейка в кондуктометрическом титровании состоит из двух электродов, закрепленных на фиксированном расстоянии, которые погружены в анализируемый раствор, помещенный в сосуд произвольной формы. Для уменьшения поляризации используются электроды с сильно развитой поверхностью из химически стойких материалов. Это обычно платина, покрытая платиновой чернью, или графит.

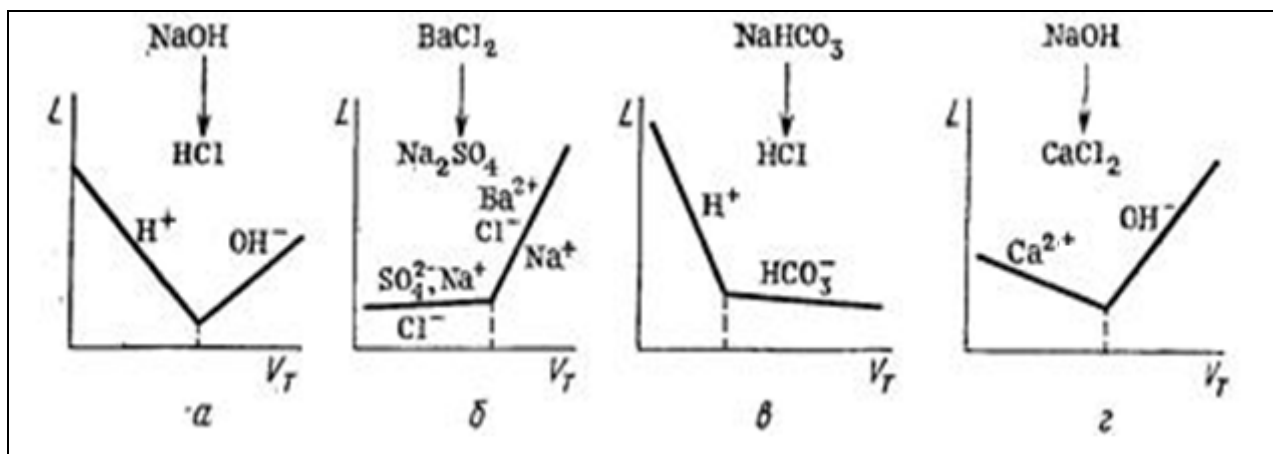


Рис. 3.13. Кривые кондуктометрического титрования

<p>а) Титруемое вещество (HCl) и титрант (NaOH) имеют ионы с высокой подвижностью.</p>	<p>б) Титруемое вещество (Na₂SO₄) и титрант (BaCl₂) имеют ионы с низкой подвижностью</p>	<p>в) Титруемое вещество (HCl) имеет ионы с высокой подвижностью, титрант (NaHCO₃) – с низкой.</p>	<p>г) Титруемое вещество имеет ионы с низкой подвижностью (CaCl₂), титрант (NaOH) – с высокой.</p>
--	---	---	---

Преимущества метода низкочастотного кондуктометрического титрования:

- возможность дифференцированного титрования смеси кислот или оснований;
- титрование мутных или окрашенных растворов;
- титрование слабогидролизующихся солей;
- высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/дм³) и достаточно высокая точность анализа (ошибка до $\pm 2\%$).

Разновидностью метода кондуктометрического титрования является **высокочастотное титрование**, которое получило широкое применение в практике аналитических измерений. Метод основан на измерении высокочастотной электрической проводимости раствора в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования. Используют токи высокой частоты – более 1 МГц. Это позволяет вынести электроды из ячейки и расположить их с наружной ее стороны, то есть осуществить бесконтактный вариант кондуктометрии. Исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами электрической ячейки, что является одним из

существенных достоинств метода, позволяющего анализировать агрессивные растворы и исключает электродную поляризацию. Ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки. Соответственно этому, в первом случае ячейку называют *конденсаторной или емкостной, или С-ячейкой*, а во втором – *индуктивной или L-ячейкой* (рис. 3.14). В конденсаторных С-ячейках при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного конденсатора. Изменение состава раствора при титровании в L-ячейках вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром через несложную схему. При построении кривой титрования показания прибора откладывают как функцию объема добавленного титранта. Форма кривой высокочастотного титрования зависит от частоты тока.

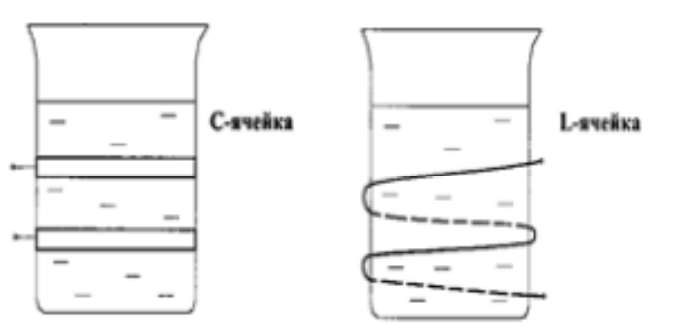


Рис. 3.14. Ячейки для высокочастотного кондуктометрического титрования: С – ячейка; L – ячейка.

При проведении анализа при высоких частотах (мегагерцы и десятки мегагерц) в растворе начинают проявляться эффекты молекулярной (деформационной) и ориентационной поляризации. Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут смещаться в сторону положительного электрода, а ядра – в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформационной поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы

вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора. Поэтому при измерении электропроводности раствора в поле высокой частоты учитывается не только активная составляющая электропроводности $\lambda_{\text{акт}}$, которая обусловлена непосредственным движением ионов, но и реактивная $\lambda_{\text{реак}}$, учитывающая изменение диэлектрической или магнитной проницаемости раствора за счет описанных процессов молекулярной (деформационной) и ориентационной поляризации. Особенно возрастает вклад реактивной составляющей в электропроводность при работе с органическими соединениями. Поэтому этот метод может быть успешно использован не только для определения концентрации электролитов, но и неэлектролитов, при работе с водными и органическими растворителями.

Исходя из изложенного, следует отметить следующие *достоинства этого метода*:

- метод применяется для анализа концентрированных растворов и для измерений в агрессивных и летучих средах;
- метод эффективен при работе с окрашенными и непрозрачными растворами, при образовании осадков, титровании взвесей и эмульсий;
- он дает возможность проводить исследования процессов, происходящих в системе, находящейся в запаянной ампуле при высокой или низкой температуре, при исследовании фазовых переходов;
- метод может быть использован для анализа неэлектролитов и растворов на основе органических растворителей;
- так как при измерении исключается возможность механического загрязнения электродов, это дает возможность использовать проточную ячейку для контроля производственных процессов.

Недостаток неконтактных методов заключается в том, что они не дают возможности производить непосредственный отсчет величин измеренной электропроводности, поэтому часто

применяются только для определения относительных изменений электропроводности, в основном, в варианте титрования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объяснить сущность процесса электропроводимости растворов электролитов.
2. Привести размерность электропроводности в системе СИ.
3. Объяснить причину аномально высокой величины подвижности протона и гидроксид-иона в электрическом поле.
4. Объяснить зависимость электропроводности растворов от температуры.
5. Показать влияние концентрации растворов сильных электролитов на электропроводность.
6. Показать влияние концентрации растворов слабых электролитов на электропроводность.
7. Обосновать применение в кондуктометрии переменного внешнего поля.
8. Дать определение метода прямой кондуктометрии и описать способ определения концентрации по величине электропроводности растворов.
9. Указать причину ограниченного применения метода прямой кондуктометрии при анализе многокомпонентных систем.
10. Описать метод кондуктометрического титрования и принцип нахождения точки эквивалентности.
11. Представить вид кондуктометрических кривых при титровании сильной кислоты сильным основанием.
12. Привести принципиальную схему установки для определения электропроводности растворов.
13. Показать связь величины электропроводности раствора электролита и его сопротивления.
14. Объяснить сущность процесса высокочастотного титрования.
15. Перечислить преимущества ВЧТ перед другими методами титрования.

6. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

6.1. Общие понятия вольтамперометрии (полярографии)

Вольтамперометрия – один из электрохимических методов анализа, основанный на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации поляризационных кривых, отражающих зависимость силы тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. **Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов.** 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, особенно если целью является измерение потенциала полуволны, рекомендуется применять трехэлектродную ячейку. 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.

Ртутный капаящий электрод, используемый в качестве индикаторного электрода в классической полярографии, представляет собой толстостенный стеклянный капилляр, имеющий внутренний диаметр 0,05–0,1 мм, связанный шлангом с резервуаром для ртути. Преимуществом ртутного капельного электрода является то, что благодаря его постоянному обновлению, электрохимический процесс

всё время происходит на незагрязнённой продуктами реакции поверхности, поэтому даже при длительном проведении процесса электролиза получают хорошо воспроизводимые результаты. Ртутный капающий электрод может быть использован в достаточно широком интервале потенциалов.

Таблица 3.6

Электроды в вольтамперометрии

<p>Электрод сравнения</p>	<p>В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии применяют чаще других насыщенный <i>каломельный</i> (табулированные величины потенциалов обычно дают относительно этого электрода), <i>хлоридсеребряный</i> либо <i>слой ртути на дне ячейки</i> (если поляризуемый электрод ртутно-капельный)</p>
<p>Индикаторный электрод</p>	<p>В вольтамперометрии в качестве индикаторных используются <i>вращающиеся электроды, изготовленные из различных металлов (платины, золота, серебра) или углеродных материалов (графит, стеклоуглерод)</i>. Дисковый вращающийся электрод имеет диаметр несколько миллиметров и расположен внутри тefлонового корпуса. Поверхность вращающихся электродов не возобновляется, поэтому перед регистрацией каждой новой вольтамперограммы необходимо проводить их очистку.</p> <p>В инверсионной вольтамперометрии применяют также <i>стационарный</i> (висячая ртутная капля) и <i>плёночный ртутный электроды</i>.</p> <p>Если в качестве рабочего выбран <i>электрод с постоянно обновляющейся поверхностью (например, ртутный капающий электрод)</i>, то метод анализа называют <i>полярографическим</i>.</p> <p>Индикаторные электроды, изготовленные из платины или графита, отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.</p>

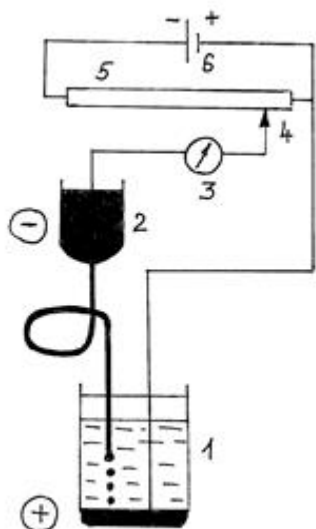
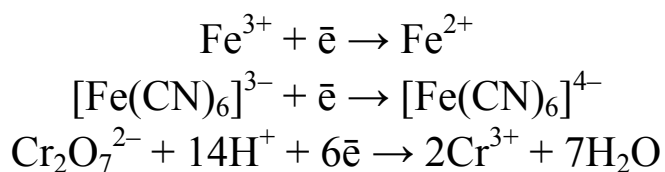


Рис. 3.15. Схема полярографической установки:

- 1 – электролизёр;
- 2 – сосуд с ртутью;
- 3 – гальванометр;
- 4 – передвижной контакт;
- 5 – реохорд;
- 6 – аккумулятор.

Если к электродам, помещенным в раствор электролита, приложить разность потенциалов от внешнего источника ЭДС, то через границу раздела электрод-электролит потечет ток, и электрод будет поляризован. На таком электроде при определенном потенциале его относительно раствора будет проходить электрохимическая реакция: при отрицательной поляризации (т. е. на катоде) ионы будут восстанавливаться, получая электроны от катода, либо до свободных атомов, либо с понижением степени окисления.

Например: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ (медь оседает на поверхности катода);



(восстановленные ионы остаются в растворе).

Если электрод поляризован положительно (анод), то при подходе к нему ионы будут отдавать электроны и окисляться. При этих процессах во внешней цепи, соединяющей электроды, течет ток. Ионы, подходящие к поляризованному электроду, отдавая ему (или получая от него, если электрод – катод) электроны, действуют деполаризующе на этот электрод, т. е. снимают поляризацию, вызванную приложенной извне разностью потенциалов, поэтому их называют **ионами-деполяризаторами**. Если взять один из

электродов с малой поверхностью (ртутный капельный или твердый микроэлектрод – Pt, графит), а другой – с большой поверхностью, то поляризоваться будет электрод с малой поверхностью, а потенциал другого электрода при приложении внешней ЭДС практически остается постоянным.

Измерения в вольтамперометрии проводятся в таких условиях, чтобы *перемещение частиц определяемого электроактивного вещества («деполяризатора») к поверхности электрода происходило только за счёт диффузии* – переноса вещества из области с большей концентрации в область с меньшей концентрацией под действием разности химических потенциалов. Процесс миграции определяемого вещества (перенос заряженных частиц под действием электрического поля) и его конвективный перенос (перемещение вследствие влияния макроскопических потоков, например, вследствие перемешивания или разности температур) являются нежелательными.



При проведении вольтамперометрических измерений в анализируемый раствор, находящийся в ячейке, вводят большое количество индифферентного сильного электролита («фон»). *Фоновый электролит необходим для уменьшения сопротивления раствора и предотвращения миграции определяемого вещества к индикаторному электроду.* Кроме того, он может выполнять функции буферного раствора или комплексообразователя. В качестве фонового электролита применяют хлориды, хлораты, перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, сульфаты щелочных

металлов, карбонаты натрия и калия, четвертичные аммониевые соли, щелочи, например, LiOH, кислоты, например, HClO₄ или H₂SO₄. Для предотвращения конвективного переноса электроактивного вещества к электроду раствор, находящийся в ячейке, не должен перемешиваться (измерения начинают через некоторое время после заполнения ячейки), а температура раствора в процессе выполнения измерений не должна изменяться.

При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку процесс характеризуется соотношением:

$$E = E_a - E_k + I \cdot R,$$

где E – приложенное извне напряжение; E_a – потенциал анода; E_k – потенциал катода; I – ток в цепи; R – сопротивление электролитической ячейки.

При вольтамперометрических измерениях анализируемый раствор содержит индифферентный электролит большой концентрации, поэтому $R = 1$ кОм, а ток не превышает 10^{-5} А, отсюда падением напряжения на ячейке пренебрегают. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатода. Таким образом регистрируемая вольтамперограмма отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения кривая ток-потенциал имеет форму волны (вольтамперограмма, или полярограмма) (рис. 3.16).



Рис. 3.16. Вольтамперометрическая кривая.

Классическая полярограмма имеет 3 участка.

Первый участок, от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, называется *остаточным током*. При низких значениях потенциала на рабочем микроэлектроде не протекает электрохимическая реакция. Его появление обусловлено образованием на поверхности ртути двойного электрического слоя (молекулярного конденсатора), а также восстановлением электроактивных примесей (например, O_2).

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток резко возрастает (*второй участок*). Потенциал, при котором начинается электролиз, называется *потенциалом выделения E_0* . При дальнейшем росте потенциала сила тока достигает некоторого предельного значения, далее оставаясь постоянной. *Этот ток называется предельным диффузионным током (I_d) и его величина определяется концентрацией ионов–деполяризаторов в объеме раствора (C_0)*. Полученная кривая, соответствующая увеличению тока, вызванного протеканием электрохимической реакции с участием определяемого электроактивного вещества, называется *полярографической волной*. Волна может быть *катодной*, если вещество восстанавливается, или *анодной*, если оно окисляется. Полярографическая волна для обратимой электрохимической реакции описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}$$

Потенциал, соответствующий половине высоты волны (*потенциал полуволны*) $E_{1/2}$ – качественная характеристика, а *высота волны I_d несет информацию об концентрации вещества в растворе*.

Иногда форма полярограммы может искажаться за счёт появления участков, сила тока на которых оказывается больше ожидаемой (*появления «максимумов»*) (рис. 3.17).

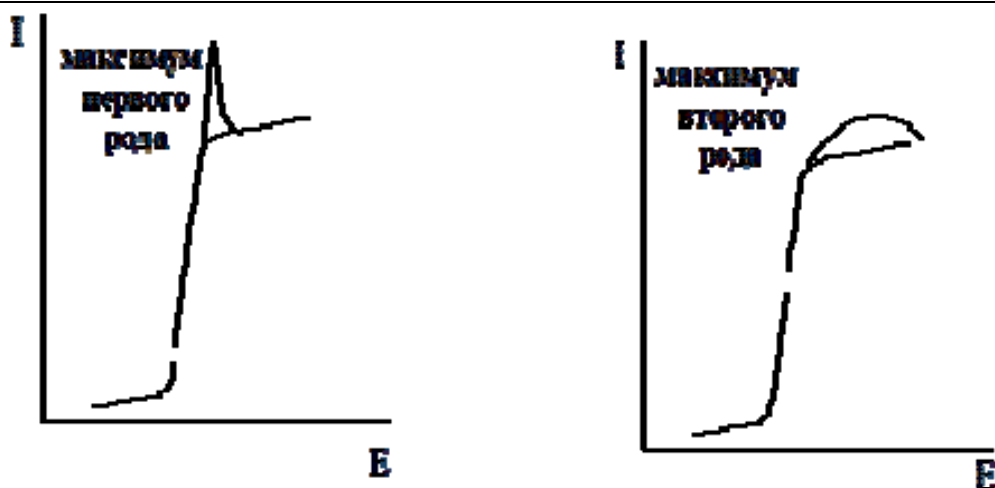


Рис. 3.17. Максимумы на полярограмме.

Причиной появления *максимумов I рода* является перемешивание раствора в результате движения поверхности капли ртути, вызванного неравномерным распределением величины поверхностного натяжения на ней. Такие максимумы устраняют введением в раствор поверхностно-активных веществ (желатина, тритона X-100 и др.), способных адсорбироваться на поверхности ртутной капли. Для устранения положительных максимумов лучше применять отрицательно заряженные поверхностно-активные вещества (анионы органических веществ). Для устранения отрицательных максимумов используют вещества катионного типа.

Максимумы II рода вызваны появлением завихрений внутри капли вследствие слишком быстрого вытекания ртути из капилляра. Для их устранения необходимо уменьшить высоту столба ртути. Максимумы II рода часто наблюдаются в концентрированных растворах фона. Снижение концентрации электролита приводит к исчезновению таких максимумов.

6.2. Качественный анализ в вольтамперометрии

Потенциал, соответствующий половине высоты волны (*потенциал полуволны*) – $E_{1/2}$, для каждого электроактивного вещества имеет свою величину (зависящую также и от природы фонового электролита) и поэтому *может использоваться для его идентификации*. $E_{1/2}$ – не зависит от концентрации компонента.

В основе качественного анализа лежит величина потенциала полуволны ($E_{1/2}$), характеризующая природу депполяризатора: чем менее отрицателен потенциал, тем легче протекает восстановление. Значения $E_{1/2}$ сильно зависят от pH среды и природы фонового электролита, причем следует учитывать, относительно какого электрода сравнения определялась величина $E_{1/2}$.

Зависимость $E_{1/2}$ от pH среды используют для отдельного определения элементов, так как, меняя величину pH , можно подобрать такую, при которой величины $E_{1/2}$ будут достаточно отличаться друг от друга.

Если в растворе присутствует несколько электроактивных веществ, имеющих различные величины $E_{1/2}$, то полярограмма может выглядеть так, как показано на рис. 3.18.

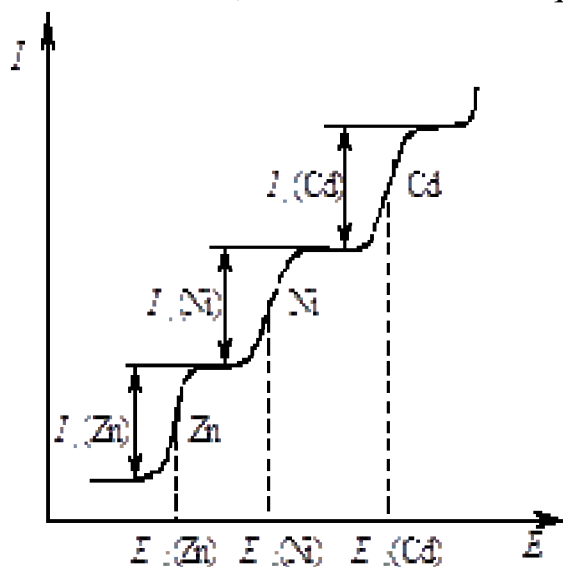


Рис. 3.18. Полярограмма раствора, содержащего смесь ионов цинка, никеля и кадмия

Точное определение потенциала полуволны проводят обычно не по вольтамперной кривой, а расчетным путем. Для этого на участке образования полярографической волны определяют при разных потенциалах силу диффузионного тока I , вычисляют $I_d - I$ и его логарифм. Строя график $\lg[I/(I_d - I)]$ от E , получим величину $E_{1/2}$, как пересечение прямой с осью потенциалов, наклон прямой определяется валентностью (зарядом) восстанавливающегося иона, если волна катодная (рис. 3.19).

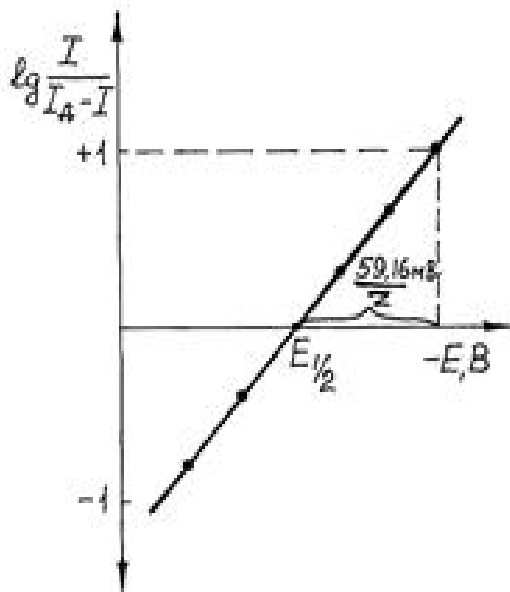


Рис. 3.19. Графический способ определения потенциала полуволны $E_{1/2}$ по уравнению полярографической волны.

6.3. Вольтамперометрические методы определения концентрации веществ

В основе количественных полярографических определений лежит уравнение Ильковича:

$$I_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$$

характеристика капилляра
!

фактор раствора

Определив величину I_d , характеристику капилляра $m^{2/3}\tau^{1/6}$, подставив значение коэффициента диффузии D , взятое из таблиц, рассчитывают концентрацию C :

$$C = \frac{I_d}{605 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}}$$

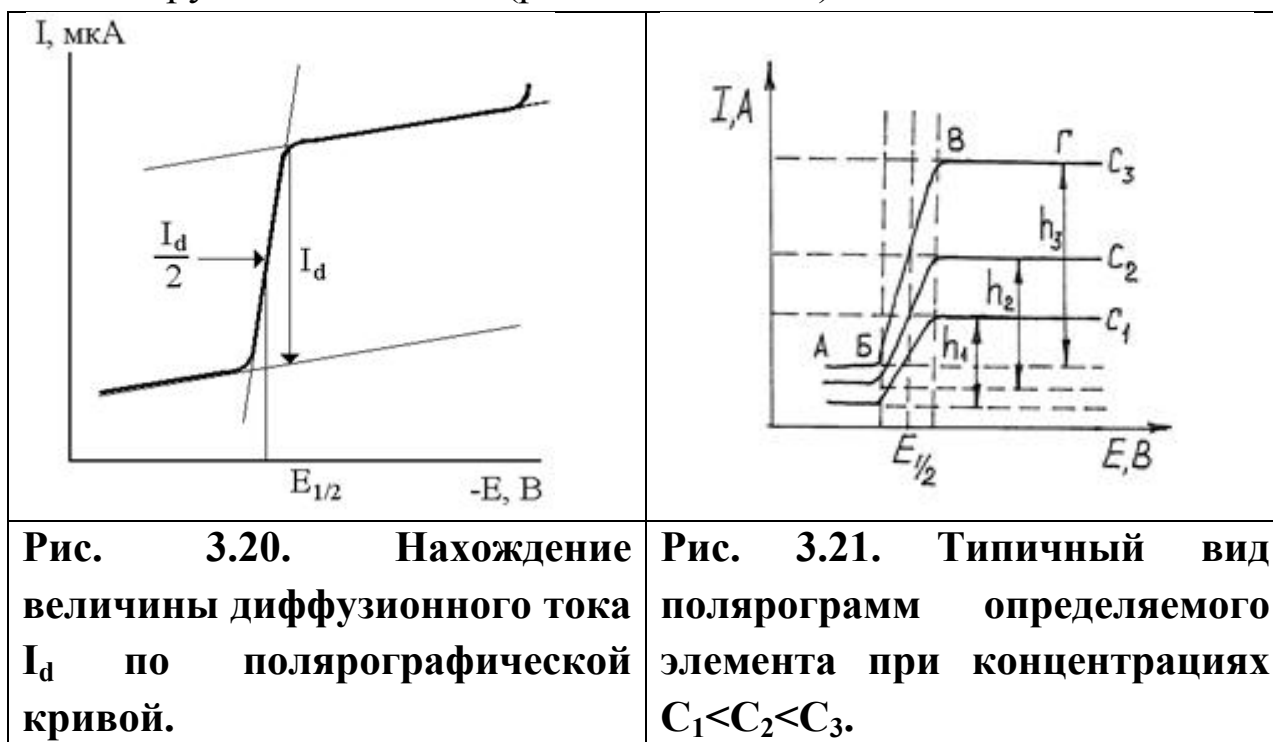
Величины коэффициентов диффузии определены для небольшого числа ионов.

Если же температура постоянна, m и τ для данного капилляра не меняются, то для определенного типа ионов уравнение Ильковича имеет вид:

$$I_d = kC,$$

где $k = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}$ – постоянная, зависящая от природы электрода и определяемого вещества.

Количественный анализ основан на прямой зависимости диффузионного тока I_d (или высоты волны h) от концентрации анализируемого вещества (рис. 3.20. и 3.21.).



При нормальных условиях основная зависимость I_d от C прямая, проходящая через начало координат. Иногда от прямо пропорциональной зависимости наблюдаются отклонения в сторону уменьшения I_d . Это наблюдается для больших концентраций определяемых веществ. Причина заключается в том, что при высоких концентрациях восстанавливаемого вещества величина диффузионного тока зависит не только от скорости диффузии, но и от скорости восстановления вещества на катоде.

Иногда прямая пересекает ось ординат, это явление возможно, когда на волну определяемого иона накладывается волна какого-то вещества, восстанавливаемого при более положительном

потенциале. Чаще всего это волна восстановления кислорода, растворенного в полярографируемом растворе.

Способы количественного определения концентрации вещества: 1) метод градуировочного графика; 2) метод стандартов; 3) метод добавок.

Классификация вольтамперометрических методов

В вольтамперометрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданный потенциал индикаторного электрода, изменяющийся во времени $E(t)$, либо заданный ток $I(t)$. В первом случае аналитическим сигналом является ток, во втором – электродный потенциал. В соответствии с этим аппаратные методы вольтамперометрии могут быть либо с контролируемым потенциалом – *потенциостатические методы*, либо с контролируемым током – *гальваностатические методы*. В современных методах вольтамперометрии чаще используют потенциостатический режим измерения, отличающийся лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками

В зависимости от условий получения аналитического сигнала основные аппаратные вольтамперометрические методы можно разделить на несколько основных групп. *Первая группа методов* характеризуется тем, что в процессе получения вольтамперной зависимости происходит *периодическое возобновление начальных условий электролиза у индикаторного электрода* – либо за счет обновления электрода, либо за счет скачкообразного изменения потенциала электрода до начального значения. В таких условиях процесс получения вольтамперограммы дискретен (даже при непрерывной регистрации тока), так как за период между двумя моментами возобновления начальных условий определяется одна точка кривой. К этой группе методов относится *классическая постояннотоковая полярография*, использующая ртутный капающий электрод (РКЭ) и стационарный ртутный капельный электрод («висящая капля») (СРКЭ), потенциал которых

изменяется по линейному либо ступенчатому закону. К этой же группе методов следует отнести и **нормальную импульсную полярографию**, в которой изменение потенциала РКЭ и СРКЭ от начального значения имеет вид прямоугольных импульсов с линейно растущей амплитудой.

Вторую группу методов составляют **хроновольтамперометрические методы**, характеризующиеся быстрым изменением воздействующего сигнала по линейному или линейно-ступенчатому закону со скоростями от долей вольта до сотни и более вольт в секунду. При этом фиксируется динамическая вольтамперная кривая, а фарадеевский сигнал для неосложненного электрохимического процесса имеет пикообразный вид. Изменение потенциала может быть реверсивным (катодно-анодным) с однократной или многократной разверткой потенциала (**циклическая вольтамперометрия**). Для визуальной регистрации вольтамперометрического сигнала при быстрой развертке потенциала обычно используют электроннолучевую (осциллографическую трубку), поэтому хроновольтамперометрические методы иногда называют **осциллографической полярографией**.

Третью группу методов называют **переменноточковыми методами первого порядка**. В этих методах воздействующий сигнал представляет собой контролируемый переменный потенциал ΔE малой амплитуды и заданной частоты, наложенный на медленно изменяющуюся постоянную составляющую E_n . При этом измеряется зависимость амплитуды переменного тока той же частоты от E_n . Аналитический сигнал в данном случае имеет вид симметричного пика. К этой группе методов следует отнести также **дифференциальную импульсную полярографию**, в которой на напряжение развертки в конце жизни каждой капли накладывается прямоугольный импульс небольшой амплитуды.

Четвертую группу методов составляют **нелинейные переменноточковые методы второго порядка**, в которых контролируемый потенциал $E(t)$ состоит из одной или нескольких гармонических составляющих, наложенных на медленно

изменяющуюся постоянную составляющую. Регистрируемым сигналом является амплитуда переменной составляющей, появляющейся в результате нелинейного преобразования воздействующего сигнала.

К разновидностям вольтамперометрии также относят такие, сравнительно редко используемые в аналитической практике методы как *хроноамперометрия* (регистрируется зависимость тока от времени при единичном скачке потенциала), *хронопотенциометрия* (зависимость потенциал – время при скачке тока) и *амперометрия* (изменение тока при постоянном потенциале).

Амперометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, в котором обнаружение конечной точки проводится вольтамперометрически. В качестве индикаторных электродов применяют стационарный и вращающийся платиновый либо графитовый электроды. Ртутный капающий электрод применяется реже, так как растворенный кислород мешает определению и его необходимо удалять. Электродами сравнения могут служить хлоридсеребряный и каломельный электроды. При проведении амперометрического титрования регистрируют изменение силы тока при добавлении к раствору очередной порции титранта. Титрование проводят при потенциале, соответствующем величине предельного тока. Строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока – объем титранта или степень оттитрованности. Конечную точку титрования находят графически. Этот метод применим к тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде. При амперометрическом титровании могут быть использованы реакции осаждения, окисления – восстановления и комплексообразования (табл. 3.7.).

Преимущество амперометрического титрования перед другими электрохимическими методами состоит в том, что:


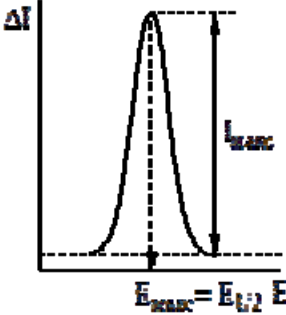
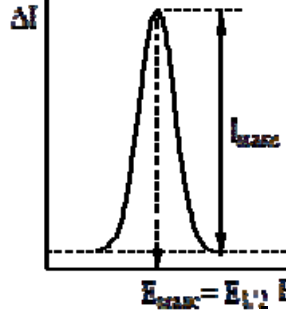
1) для построения кривой титрования достаточно определить несколько точек, причем эти точки можно определять, когда в растворе имеется избыток одного из реагирующих веществ;

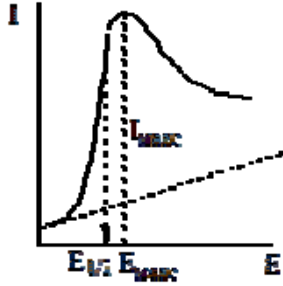
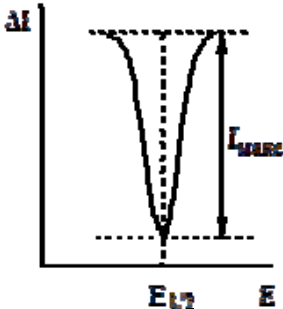
- 2) можно производить анализ катионов и анионов в более разбавленных растворах (до 10^{-6} моль/л);
- 3) в качестве титрантов могут применяться многие органические реактивы;
- 4) на результаты определений не влияют природа индифферентного электролита, характеристика капилляра и другие факторы;
- 5) селективность определения можно повысить, подобрав соответствующие условия для протекания химической реакции;
- 6) для амперометрического титрования характерна экспрессность;
- 7) этим методом можно анализировать мутные и окрашенные растворы.

Таблица 3.7

Разновидности вольтамперометрического метода

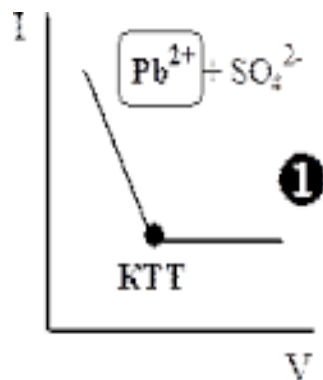
Метод	Краткая характеристика	Вид вольтамперограммы	Чувствительность, М
Классическая вольтамперометрия	I записывают как функцию E , которая линейно увеличивается со скоростью до 5мВ/с		10^{-5}

<p>Дифференциальная импульсная вольтамперометрия</p>	<p>На линейно изменяющемся (5 мВ/с) постоянном напряжении через одинаковые промежутки времени подают одинаковые дополнительные импульсы. Силу тока измеряют до подачи импульса и в его конце</p> 	<p>Вольтамперограмма имеет вид первой производной</p> 	<p>10^{-8}</p>
<p>Переменнотоковая вольтамперометрия</p>	<p>E изменяется линейно; одновременно накладывают переменное напряжение с постоянной амплитудой в несколько мВ. Измеряют переменный ток как функцию линейного напряжения E</p>		<p>10^{-6}</p>

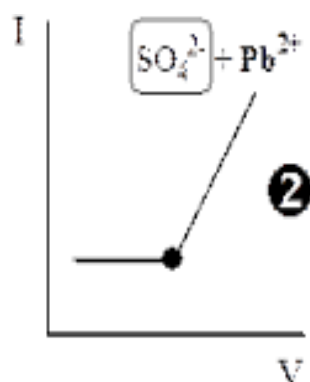
<p>Вольтамперометрия с быстрой развёрткой потенциала (хроноамперометрия)</p>	<p>Данный метод отличается от обычной вольтамперометрии тем, что в процессе измерения величина потенциала изменяется по линейному закону с высокой скоростью (> 100 мВ/сек). Измерение силы тока проводится в течение нескольких последних секунд жизни капли. Скорость изменения потенциала зависит от характера электрода и условий проведения электролиза. При скоростях 100 мВ/с и более для регистрации сигнала требуется осциллограф или электронный дисплей</p>		<p>10^{-7}</p>
<p>Инверсионная вольтамперометрия (обычно анодная)</p>	<p>Вначале в течение строго определённого времени проводят электролиз анализируемого раствора. Некоторое количество определяемого вещества при этом восстанавливается и накапливается в (на) электроде. После окончания электролиза выключают мешалку. Затем потенциал линейно уменьшают и регистрируют зависимость анодного тока от E.</p>		<p>10^{-9}</p>

Амперометрическое титрование

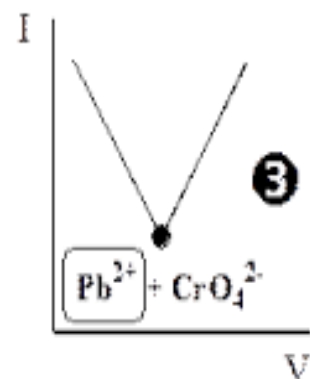
Это разновидность классического титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности в процессе титрования определяется по изменению тока в процессе титрования. В процессе амперометрического титрования раствора изменяется величина предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при постоянной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения



1 – электроактивно определяемое вещество



2 – электроактивен титрант



3 – электроактивны определяемое вещество и титрант

10^{-6}

Современная вольтамперометрия – высокочувствительный и экспрессный метод анализа неорганических, органических, геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и

других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип полярографического метода анализа.
2. Механизм образования полярографической волны.
3. Параметры полярографической волны, используемые для качественного анализа.
4. Параметры полярографической волны, используемые для количественного анализа.
5. Индикаторные электроды, используемые в полярографии.
6. Преимущества и недостатки ртутного капающего электрода.
7. Электроды сравнения в полярографии.
8. Соединения, анализируемые полярографическим методом.

Тестовые задания по теме «Электрохимические методы анализа»

1. В каком электрохимическом методе не учитывается строение двойного электрического слоя?

- А. Кулонометрия.
- Б. Потенциометрия.
- В. Вольтамперометрия.
- Г. Высокочастотное титрование.

2. Какой закон используется для расчета массы определяемого вещества в кулонометрическом анализе?

- А. Закон Ома.
- Б. Закон эквивалентности.
- В. Закон действующих масс.
- Г. Закон Фарадея.

3. Из раствора сульфата меди необходимо электролизом выделить 10,0 г меди. Какое количество электричества и сколько времени для этого потребуется, если электролиз проводится при постоянной силе тока 10,0 А?

- А. 3,04104 Кл; 0,84 ч.
- Б. 3,04104 Кл; 164 с.
- В. 3,04102 Кл; 0,84 ч.;
- Г. 2,26104 Кл; 507 с.

4. Найдите определения, которые не соответствуют методу кулонометрического титрования:

- А. Метод обладает высокой точностью и чувствительностью.
- Б. Измерения проводятся при постоянном потенциале рабочего электрода.
- В. При выполнении анализа титрант электрогенерируется на рабочем электроде из вспомогательного раствора.
- Г. Расчет количества электричества проводится по формуле:
 $Q = \int I \cdot dt$.

5. Как определяется количество электричества в кулонометрическом титровании?

- А. Рассчитывают интеграл $Q = \int I \cdot dt$.
- Б. Умножают величину тока на время электролиза.

В. Рассчитывают по формуле $Q = I_0/(2,3\text{tg}\alpha)$.

Г. Измеряют ток в течение всего процесса электролиза и рассчитывают интеграл, соответствующий площади, ограниченной кривой и осями координат.

6. Какие процессы обуславливают возникновение аналитического сигнала в кондуктометрии?

А. Диссоциация молекул на ионы.

Б. Поляризация электродов.

В. Миграция ионов под действием внешнего источника тока.

Г. Электрохимическая реакция.

7. Какие ионы обладают наибольшей подвижностью и почему?

А. H^+ , благодаря минимальной массе, размеру и эстафетному механизму переноса.

Б. OH^- , благодаря небольшой массе, размеру и эстафетному механизму переноса.

В. K^+ , так как это катион щелочного металла.

Г. Ca^{2+} , так как это двухзарядный ион.

8. В каком виде анализа чаще всего используются электрохимические методы?

А. Количественный анализ.

Б. Качественный анализ.

В. Фазовый анализ.

Г. Молекулярный (функциональный).

9. Какая характеристика непригодна для индикаторного электрода в потенциометрических методах анализа?

А. Электрод должен быть химически устойчив.

Б. Электрод должен иметь минимальное время отклика.

В. Электрод должен быть легко поляризуем.

Г. Потенциал электрода должен зависеть от концентрации анализируемых ионов.

10. Выберите две формулы, соответствующие уравнению Нернста для электродного потенциала.

А. $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + RT/(nF) \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$.

Б. $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 - RT/(nF) \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$.

В. $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + 0,059/n \cdot \lg(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$.

Г. $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + RT/(nF) \cdot \ln a_{\text{ox}}$.

Д. $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + RT/(nF) \cdot \ln(a_{\text{red}}/a_{\text{ox}})$.

11. Чему равна ЭДС гальванического элемента $\text{Pb} | 0,1\text{M PbSO}_4 || 0,1\text{M CuSO}_4 | \text{Cu}$ при $T=298\text{K}$, если $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -1,20\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,52\text{V}$?

А. $-1,78\text{V}$.

Б. $+1,78\text{V}$.

В. $+2,87\text{V}$.

Г. $-2,87\text{V}$.

12. Какие электроды используются в электрохимической ячейке для потенциометрического титрования?

А. Два неполяризуемых электрода – индикаторный и электрод сравнения.

Б. Два идентичных электрода.

В. Один индикаторный электрод.

Г. Три электрода – поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод.

13. Согласно классификации по принципу действия к какой группе электродов относится стеклянный электрод?

А. Инертные электроды.

Б. Ионообменные электроды.

В. Окислительно-восстановительные электроды.

Г. Электронообменные электроды.

14. В каких координатах может быть построена кривая потенциометрического титрования?

А. pH от C.

Б. Eячейки от $V_{\text{титранта}}$.

В. Eячейки от C.

Г. pH от $V_{\text{титранта}}$.

Д. $\Delta\text{pH}/\text{pH}$ от $V_{\text{титранта}}$.

15. Какой электрод нельзя использовать в качестве индикаторного при измерении pH?

А. Водородный.

Б. Каломельный.

В. Стеклянный.

Г. Хингидронный.

16. С какой целью строятся кривые потенциометрического титрования?
- А. Для правильного выбора индикатора.
 - Б. Для определения рН в точке эквивалентности.
 - В. Для определения эквивалентного объема титранта.
 - Г. Для определения разности потенциалов между электродами ячейки в точке эквивалентности.
17. Какое утверждение не выполняется для электродов первого рода?
- А. Они обладают электронной проводимостью.
 - Б. На их межфазной поверхности протекает реакция ионного обмена;
 - В. На их межфазной границе протекают полуреакции окисления или восстановления;
 - Г. Они обратимы по отношению к катионам металлов.
18. Какое из приведенных уравнений является уравнением Нернста для стеклянного электрода?
- А. $E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + 0,059 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$;
 - Б. $E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$;
 - В. $E = \text{const} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$;
 - Г. $E = \text{const} - 0,059 \text{ рН}$.
19. Какой электрохимический метод анализа не требует приготовления эталонных (стандартных) растворов?
- А. Прямая кондуктометрия.
 - Б. Кулонометрия.
 - В. Высокочастотное титрование.
 - Г. Потенциометрия.
20. Как обеспечивается 100 %-й выход по току в методе прямой кулонометрии?
- А. Поддерживается постоянная сила тока в цепи.
 - Б. Вводится избыток вспомогательного реагента, что нивелирует изменение потенциала рабочего электрода при электролизе.
 - В. Контролируется и поддерживается постоянное значение потенциал-рабочего электрода, выбранное по поляризационным кривым.
 - Г. Проводится предварительное разделение компонентов анализируемого раствора, чтобы исключить протекание побочных реакций.
21. Какие электроды можно использовать для потенциометрического титрования раствора КОН?

- А. Хлорсеребряный и платиновый
- Б. Стеклянный и хлорсеребряный.
- В. Медный и каломельный.
- Г. Стеклянный и каломельный.

22. Какой кондуктометрический метод может быть использован для анализа высокоагрессивных растворов (концентрированных кислот или щелочей)?

- А. Прямая кондуктометрия.
- Б. Высокочастотное титрование.
- В. Кондуктометрическое титрование.
- Г. Все методы кондуктометрии.

23. К какому типу относится электрод, составленный по схеме Au^{3+}/Au ?

- А. Ион-селективные электроды
- Б. Электроды III рода
- В. Окислительно-восстановительные электроды
- Г. Электроды I рода *
- Д. Электроды II рода

24. Для количественного определения гидроксида калия выбран метод потенциометрического титрования. Точку эквивалентности в этом методе определяют по резкой смене:

- А. Напряжения
- Б. Диффузного тока
- В. Интенсивности флуоресценции
- Г. Электродвижущей силы *
- Д. Силе тока

25. Какой индикаторный электрод используют при дихроматометрическом определении содержания FeSO_4 в растворе с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности:

- А. Хингидронный.
- Б. Хлорсеребряный.
- В. Серебряный.
- Г. Платиновый. *
- Д. Стеклянный.

26. Потенциометрический метод определения рН как наиболее универсальный занесен в Государственную фармакопею Украины. Какой из электродов используют в качестве электрода сравнения?

- А. Стеклянный.
- Б. Водородный.
- В. Хингидронный.
- Г. Насыщенный каломельный. *
- Д. Цинковый.

27. Одним из электрохимических методов анализа является потенциометрия. Потенциометрия – это метод анализа, основанная на измерении (определении):

- А. Потенциала индикаторного электрода. *
- Б. Потенциала диффузного слоя.
- В. Дзета-потенциал.
- Г. Окс-ред потенциала системы.
- Д. Потенциала электрода сравнения.

28. Для идентификации лекарственных препаратов полярографическим методом определяют:

- А. Потенциал полуволны. *
- Б. Потенциал выделения.
- В. Потенциал разложения.
- Г. Предельный диффузионный ток.
- Д. Остаточный ток.

29. Для потенциометрического определения в растворе, содержащем аммиак и натрия гидроксид, пригодный индикаторный электрод:

- А. Стеклянный. *
- Б. Платиновый.
- В. Серебряный.
- Г. Хлорсеребряный.
- Д. Цинковый.

30. Концентрацию уксусной кислоты в анализируемом растворе определяют методом потенциометрического титрования. Выберите индикаторный электрод:

- А. Стеклянный. *
- Б. Цинковый.
- В. Хлорсеребряный.
- Г. Ртутный.

Д. Каломельный.

31. Укажите физико-химический метод анализа, основанный на измерении изменяющейся в результате химической реакции электропроводности исследуемых растворов.

- А. Кондуктометрия. *
- Б. Кулонометрия.
- В. Потенциометрия.
- Г. Полярография.
- Д. Амперометрия.

32. Полярография - одновременно качественный и количественный метод анализа. Что является количественной характеристикой в этом методе?

- А. Величина предельного диффузного тока. *
- Б. Электродный потенциал.
- В. Потенциал полуволны.
- Г. Сопротивление раствора.
- Д. Размер ЭДС.

33. Потенциометрическое титрование применяют в случаях, когда невозможно использовать визуальные индикаторы. В ходе этого титрования измеряется:

- А. Потенциал индикаторного электрода. *
- Б. Потенциал электрода сравнения.
- В. Потенциал окислительно-восстановительной системы.
- Г. Потенциал диффузного слоя.
- Д. Дзета-потенциал.

34. Одним из электрохимических методов анализа является полярография. В ходе полярографического анализа исследуемое вещество идентифицируется по:

- А. Потенциалу полуволны. *
- Б. Величине ЭДС.
- В. Высоте полярографической волны.
- Г. Положению полярографической волны.
- Д. Ширине полярографической волны.

35. Укажите электрод сравнения, который можно применить в потенциометрическом исследовании лекарственной субстанции:

- А. Хлорсеребряный. *
- Б. Стекланный.

- В. Хингидронный.
- Г. Сурьмяный.
- Д. Цинковый.

36. От чего зависит высота полярографической волны?

- А. Концентрации восстанавливаемого иона. *
- Б. Составы электролита.
- В. Характеристики капилляра.
- Г. Радиуса капилляра.
- Д. Длины капилляра.

37. Кулонометрия базируется на измерении количества электричества, затраченного на электродную реакцию. Укажите, какой закон лежит в основе кулонометрического определения веществ:

- А. Фарадея. *
- Б. Кулона.
- В. Ньютона.
- Г. Стокса.
- Д. Бугера-Ламберта-Бера.

38. Укажите метод титрования с использованием пары электродов «стеклянный-хлорсеребряный», который можно применить для определения компонентов лекарственной субстанции

- А. Потенциометрический. *
- Б. Кулонометрический.
- В. Кондуктометрический.
- Г. Амперометрический.
- Д. Полярографический.

39. При потенциометрического титрования исследуемого раствора вблизи точки эквивалентности наблюдали резкое изменение величины:

- А. Потенциала. *
- Б. Силы тока.
- В. Диффузионного тока.
- Г. Сопротивления.
- Д. Интенсивности флуоресценции.

40. Укажите метод количественного анализа, основанный на измерении количества электричества, затраченного на проведение электрохимической реакции:

- А. Кулонометрия. *
- Б. Амперометрия.
- В. Полярография.
- Г. Кондуктометрия.
- Д. Потенциометрия.

41. Одним из электрохимических методов анализа является полярография. Количество вещества в исследуемой системе в ходе полярографического анализа определяется:

- А. Высотой полярографической волны. *
- Б. Величиной ЭДС.
- В. Силой тока.
- Г. Положением полярографической волны.
- Д. Шириной полярографической волны.

42. Укажите физико-химический метод анализа, основанный на измерении изменения в результате химической реакции электропроводности исследуемых растворов.

- А. Кондуктометрия. *
- Б. Кулонометрия.
- В. Потенциометрия.
- Г. Полярография.
- Д. Амперометрия.

43. Укажите метод, основанный на измерении количества электричества, затраченного на электролиз определенного количества вещества:

- А. Кулонометрия. *
- Б. Амперометрия.
- В. Потенциометрия.
- Г. Полярография.
- Д. Кондуктометрия.

44. Выберите пару электродов для потенциометрического определения рН раствора

- А. Стекланный-хлорсеребряный. *
- Б. Каломельно-хлорсеребряный.

- В. Хингидронный-сурмяний.
- Г. Сернокислый ртутный-хлорсеребряный.
- Д. Стеклянный-сурмяний.

45. Для количественного определения железа (III) сульфата методом потенциометрического титрования в качестве индикаторного электрода применяют:

- А. Платиновый электрод. *
- Б. Хлорсеребряный электрод.
- В. Хингидронный электрод.
- Г. Сурмяний электрод.
- Д. Стеклянный электрод.

46. Укажите, какой параметр измеряют при кондуктометрическом титровании растворов электролитов:

- А. Электропроводность. *
- Б. Электродвижущая сила.
- В. Вязкость раствора.
- Г. Кислотность среды.
- Д. Концентрация раствора.

47. Амперометрическое титрование используют для анализа некоторых фармацевтических препаратов. Метод амперометрического титрования основан на:

- А. Определении точки эквивалентности по резкому изменению диффузного тока в процессе титрования. *
- Б. Измерении разности потенциалов между электродами в процессе титрования.
- В. Измерении напряжения в очаге во время титрования.
- Г. Ионном обмене между рассматриваемым раствором и катионитом.
- Д. Ионном обмене между рассматриваемым раствором и анионитом.

48. Выберите индикаторный электрод для количественного определения уксусной кислоты методом потенциометрического титрования:

- А. Стеклянный. *
- Б. Хлорсеребряный.
- В. Серебряный.
- Г. Платиновый.
- Д. Каломельный

49. При проведении перманганатометрического определения йодида калия точку эквивалентности определяли потенциометрически. Какой электрод использовали в качестве индикаторного?

- А. Платиновый. *
- Б. Стеклянный.
- В. Водородный.
- Г. Хлорсеребряный.
- Д. Ртутный.

50. Для количественного определения гидроксида калия выбран метод потенциометрического титрования. Точку эквивалентности в этом методе определяют по резкой смене:

- А. Напряжения.
- Б. Диффузного тока.
- В. Интенсивности флуоресценции.
- Г. Электродвижущей силы. *
- Д. Силы тока.

51. Концентрацию железа (II) сульфата определяют методом потенциометрического титрования: титрант - стандартный раствор церия (IV) сульфата. Выберите необходимую пару электродов для титрования:

- А. Водородный, хлорсеребряный.
- Б. Стеклянный, хлорсеребряный.
- В. Серебряный, цинковый.
- Г. Платиновым, хлорсеребряный. *
- Д. Стеклянный, каломельный.

52. При исследовании лекарственных веществ используют потенциометрический метод определения рН. Какой из электродов можно использовать как индикаторный при измерении рН раствора?

- А. Медный.
- Б. Стеклянный. *
- В. Каломельный.
- Г. Хлорсеребряный.
- Д. Цинковый.

53. При дихроматометрическом определении содержания FeSO_4 в растворе с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности в качестве индикаторного электрода используют:

- А. Платиновый. *
- Б. Серебряный.
- В. Стеклянный.
- Г. Хлорсеребряный.
- Д. Хингидронный.

54. В электрохимическом анализе широко используются электроды различной конструкции. К электродам первого рода относятся:

- А. Хингидронный.
- Б. Каломельно стандартный.
- В. Хлорсеребряный стандартный.
- Г. Водородный газовый. *
- Д. Стеклянный.

55. Потенциометрический метод определения рН как наиболее универсальный, занесен в Государственную Фармакопею Украины. С помощью какой пары электродов можно определить рН?

- А. Водородно - хингидронный.
- Б. Каломельно - хлорсеребряный.
- В. Стеклянный - водородный.
- Г. Стеклянный - каломельный. *
- Д. Стеклянный - хингидронный.

56. Укажите индикаторный электрод для проведения потенциометрического окислительно-восстановительного титрования:

- А. Ртутный.
- Б. Стеклянный.
- В. Водородный.
- Г. Хингидронный.
- Д. Платиновый. *

57. Какой электрод нужно использовать как индикаторный для потенциометрического титрования соляной кислоты раствором калия гидроксида?

- А. Стеклянный. *
- Б. Серебряный.

- В. Цинковый.
- Г. Хлорсеребряный.
- Д. Платиновый.

58. Выберите пару электроды для потенциометрического титрования раствора калия йодида:

- А. Платиновым, хлорсеребряный. *
- Б. Стеклянный, хлорсеребряный.
- В. Стеклянный, каломельный.
- Г. Водородный, хлорсеребряный.
- Д. Хингидронный, каломельный.

59. Физико-химический метод исследования, основанный на измерении ЭДС - это:

- А. Потенциометрия. *
- Б. Фотоколориметрия.
- В. Хроматография.
- Г. Рефрактометрия.
- Д. Поляриметрия.

60. При прямом кондуктометрическом определении концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений:

- А. Удельной теплоемкости.
- Б. Удельной электропроводности. *
- В. Пропускаемости.
- Г. Показателя преломления.
- Д. Оптической плотности.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ III «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

1. Васильев В. Т. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец.-5-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
2. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу. Навчальний посібник. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
3. Тикунова И. В., Дробницкая Н. В., Артеменко А. И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: учебное пособие. - М. : Высшая школа, 2009. – 413 с.
4. Основы аналитической химии /под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2000. – 463 с.
5. Болотов В. В., Гайдукевич А. Н., Свечникова Е. Н., Сыч Ю. В., Жукова Т. В., Микитенко Е. Е., Дынник Е. В., Зареченский М. А., Колесник С. В. Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и факультетов III-IV уровней аккредитации. – Харьков: Из-во НФАУ «Золотые страницы», 2001. – 456 с.
6. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа. –М.: Мир, Бинوم. Лаборатория знаний, 2003. – 592 с.
7. Дмитриевич И. Н., Комиссаренков А. А. Электрохимические методы анализа: практика применения в ЦБП (в примерах и задачах): учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб; 2012. – 95 с.

Навчальне видання

**Чеботарьов Олександр Миколайович,
Щербакова Тетяна Михайлівна,
Гузенко Олена Михайлівна,
Рахлицька Олена Михайлівна**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Частина 2. Кількісний аналіз

МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для самостійної роботи іноземних студентів II курсу
факультету хімії і фармації
спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»

В авторській редакції

Підп. до друку 23.12.2020. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 13,25. Тираж 20 пр.
Зам. № 2203.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р. Р 51