МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина,
Н.М. Дубова, О.А. Воронова**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 543.4/.5(075.8)
ББК 24.46я73
К68

Короткова Е.И.

К68 Физико-химические методы исследования и анализа: учебное пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 168 с.

В пособии рассмотрены наиболее важные физико-химические методы анализа: оптические, электрохимические и хроматографические. Излагаются основы теории методов, описывается аппаратурное оформление, приводятся примеры практического использования. Обсуждаются области применения, достоинства, ограничения и недостатки методов. Приведены способы установления качественного и количественного состава вещества по аналитическому сигналу.

Предназначено для магистрантов направления 240100 «Химическая технология и биотехнология», студентов очного и заочного обучения при изучении дисциплины «Аналитическая химия».

УДК 543.4/.5(075.8)
ББК 24.46я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор СибГМУ
М.С. Юсубов

Кандидат химических наук, доцент ТГУ
В.В. Шелковников

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2011
© Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А., 2011
© Обложка. Издательство Томского политехнического университета, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 6

Глава 1 ХРОМАТОГРАФИЯ ... 7

1.1. Сущность хроматографии ... 7

1.2. Классификация хроматографических методов ... 8

1.3. Ионообменная хроматография ... 11

1.3.1. Обменная емкость ионитов ... 12

1.3.2. Классификация ионитов ... 13

1.3.3. Практическое применение ионообменной хроматографии ... 14

1.4. Плоскостная хроматография ... 15

1.4.1. Тонкослойная хроматография ... 15

1.4.2. Бумажная хроматография ... 18

1.5. Газовая хроматография ... 19

1.5.1. Газотвердофазная хроматорафия ... 20

1.5.2. Газожидкостная хроматография ... 21

1.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии ... 22

1.5.4. Характеристики удерживания ... 26

1.5.5. Теоретические представления в газовой хроматографии ... 28

1.5.6. Качественный анализ ... 32

1.5.7. Количественный анализ ... 33

1.5.8. Практическое применение газовой хроматографии ... 35

1.6. Жидкостная колоночная хроматография ... 36

1.6.1. Адсорбционная хроматография ... 37

1.6.2. Распределительная хроматография ... 39

1.6.3. Эксклюзионная хроматография ... 40

1.6.4. Особенности жидкостных хроматографов ... 40

1.7. Примеры решения типовых задач в хроматографии ... 42

Глава 2 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ... 46

2.1. Характеристики электромагнитного излучения ... 46

2.2. Электромагнитный спектр ... 47

2.3. Происхождение спектров ... 48

2.4. Классификация методов спектроскопии ... 50

2.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия ... 51

2.5.1. Основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии ... 53

2.5.2. Источники атомизации и возбуждения ... 53

2.5.3. Диспергирующий элемент ... 55

2.5.4. Регистрация спектров 55
2.5.5. Качественный анализ 57
2.5.6. Количественный анализ 57
2.6. Атомно-абсорбционная спектроскопия 59
2.6.1. Основные узлы приборов для ААС 59
2.6.2. Количественный анализ 60
2.7. Молекулярная абсорбционная спектроскопия 61
2.7.1. Закон Бугера–Ламберта–Бера 62
2.7.2. Спектры поглощения 66
2.7.3. Аппаратурное оформление абсорбционной спектроскопии 75
2.7.4. Качественный анализ 79
2.7.5. Количественный анализ 81
2.7.6. Определение концентрации одного светопоглощающего вещества 83
2.7.7. Определение смеси светопоглощающих веществ 88
2.7.8. Количественный анализ по инфракрасным спектрам 89
2.7.9. Другие области применения молекулярной абсорбционной спектроскопии 91
2.8. Примеры решения типовых задач в фотометрии 91
Глава 3 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ 94
3.1. Сущность масс-спектрометрии 94
3.2. Аппаратурное оформление масс-спектрометрии 95
3.2.1. Система ввода образца 96
3.2.2. Способы ионизации 97
3.2.3. Разделение ионов по отношению массы к заряду и масс-анализаторы 99
3.2.4. Детектирование ионов 102
3.2.5. Технические характеристики масс-спектрометров 103
3.3. Качественный анализ 104
3.4. Количественный анализ 107
3.5. Гибридные методы 108
3.5.1. Газовая хромато-масс-спектрометрия 109
3.5.2. Жидкостная хромато-масс-спектрометрия 111
3.5.3. Тандемная масс-спектрометрия 112
3.5.4. Другие методы 112
3.6. Применение масс-спектрометрии 114
Глава 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА 116
4.1. Классификация электрохимических методов анализа 116

4.2. Основные понятия электрохимии 117
4.3. Поляризация электродов 118
4.4. Потенциометрия 120
4.4.1. Индикаторные электроды в потенциометрии 120
4.4.2. Прямая потенциометрия 126
4.4.3. Потенциометрическое титрование 127
4.4.4. Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ 129
4.5. Вольтамперометрические методы анализа 131
4.5.1. Полярография 131
4.5.2. Амперометрическое титрование 137
4.5.3. Инверсионная вольтамперометрия 140
4.6. Электрогравиметрия 146
4.7. Кулонометрия 150
4.8. Кондуктометрия 154
4.9. Примеры решения типовых задач в электрохимии 158
ЛИТЕРАТУРА 163
ПРИЛОЖЕНИЕ 165

ВВЕДЕНИЕ

В основе всех **методов анализа** лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

Все методы анализа принято разделять на химические, физические и физико – химические методы анализа.

В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые **биологические методы**, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

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

Бурное развитие физико-химических методов анализа было вызвано тем, что классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) уже не могли удовлетворять многочисленные запросы химической, фармацевтической, металлургической, полупроводниковой, атомной и других отраслей промышленности, требовавших повышения чувствительности методов до 10^{-8}–10^{-9} %, их селективности и экспрессности, что позволило бы управлять технологическими процессами по данным химического анализа, а также выполнять их в автоматическом режиме и дистанционно.

Ряд современных физико-химических методов анализа позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнять как качественный, так и количественный анализ компонентов. Точность анализа современных физико-химических методов сопоставима с точностью классических методов, а в некоторых, например в кулонометрии, она существенно выше.

К недостаткам некоторых физико-химических методов следует отнести дороговизну используемых приборов, необходимость применения эталонов. Поэтому классические методы анализа по-прежнему не потеряли своего значения и применяются там, где нет ограничений в скорости выполнения анализа и требуется высокая его точность при высоком содержании анализируемого компонента.

ГЛАВА 1
ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – важнейший аналитический метод. 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. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. 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.

1.1. 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. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

С помощью хроматографии возможны: разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты,

очистка веществ от примесей, концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

1.2. 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) аппаратурное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;

4) цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на *газовую* и *жидкостную*. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, 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 (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). Существует *осадочная хроматография,* основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексообразовательная,* основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

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 (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

Классификация **по способам проведения анализа** подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный .

Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду A < B < C. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т. е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой (рис. 1.1).

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

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

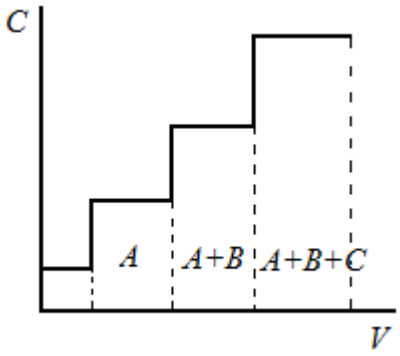


Рис. 1.1. Выходная кривая фронтального анализа:
A, *B*, *C* – разделяемые вещества

Проявительный (элюентный) метод выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов (рис. 1.2).

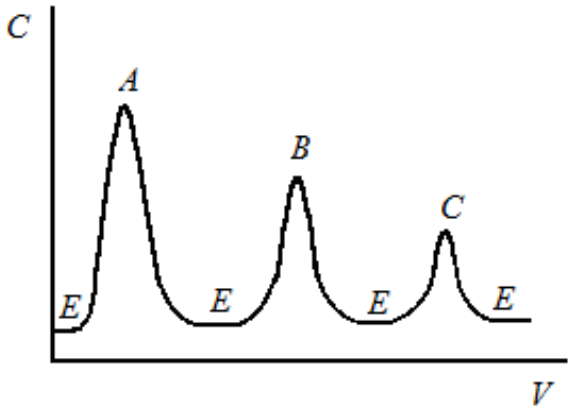


Рис. 1.2. Выходная кривая проявительного анализа:
A, *B*, *C* – разделяемые вещества; *E* – растворитель (элюент или проявитель)

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

объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

Вытеснительный метод отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество *C*, которое в свою очередь вытесняет вещество *B* и т. д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

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

1.3. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионобменниками. 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, мягкие и твердые угли даже без предварительной обработки.

В аналитической 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: – SO_3H, – PO_3H_2, – COOH, – OH. Органические аниониты содержат группы основного характера: – $NH_2^{+,}$ = NH^+, $\equiv N^+$, – $N(CH_3)_3^+$. 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^+) и подвижный анион (например, OH^-), способный обмениваться на другие анионы (R – высокомолекулярный углеводородный радикал ионообменной смолы).

Реакции ионного обмена можно представить схематично следующим образом:

$$RSO_3H + NaCl \leftrightarrows RSO_3Na + HCl,$$
(катионный обмен)

$$RN(CH_3)_3OH + NaCl \leftrightarrows RN(CH_3)_3Cl + NaOH.$$
(анионный обмен)

Реакции ионного обмена обратимы и в первом приближении подчиняются закону действующих масс.

Важной характеристикой ионита является его обменная емкость.

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

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие можно пояснить графически на рис. 1.3.

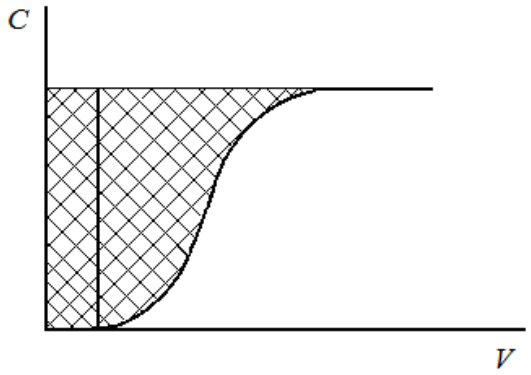


Рис. 1.3. Выходная хроматографическая кривая

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.

1.3.2. 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 $–SO_3H$ и группу $–PO_3H_2$. 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 $–SO_3H$ имеют в своем составе группу –ОН. Преимущество полистирольных катионитов – их монофункциональность, высокая обменная емкость, высокая термическая устойчивость.

2. Слабокислотные катиониты имеют в качестве функциональных групп карбоксильные группы – СООН, – ОН. 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. Сильноосновные аниониты имеют желтую или светло-желтую окраску. Они часто используются для разделения большинства ионов металлов. Ион щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, никеля, меди и др. не сорбируются анионитами при любой концентрации соляной кислоты. Остальные ионы металлов в пределах концентрации HCl от 0,1 до 12 моль/л сорбируются анионитами в различной степени, т. к. образуют анионные хлоркомплексы, имеющие сильно отличающиеся константы нестойкости.

4. Слабоосновные (низкоосновные) аниониты в качестве функциональных групп имеют аминогруппы разной степени замещения:

– NH_2^+,= NH^+,≡ N^+. Это аниониты марок АН-2Ф,АН-1, АН-23 и др.Они работают в кислых и нейтральных средах. Анионит ЭДЭ-10П содержит несколько активных аминогрупп вторичного, третичного и четвертичного аммониевых оснований. Поэтому он обладает и слабоосновными, и в некоторой степени сильноосновными свойствами.

1.3.3. 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 гидрометаллургии и гальванотехнике (селективное извлечение ценных металлов из производственных растворов и сточных вод; в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т. д.); в медицине и фармацевтической промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

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

1.4. Плоскостная хроматография

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

1.4.1. Тонкослойная хроматография

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

В *нисходящей* хроматографии растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил. *Горизонтальная* хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В *круговой* хроматографии в центр горизон-

тально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

Схема разделения смеси веществ методом тонкослойной хроматографии приведена на рис. 1.4. Пятна характеризуют положение компонентов А, В, С на пластинке в конце опыта.

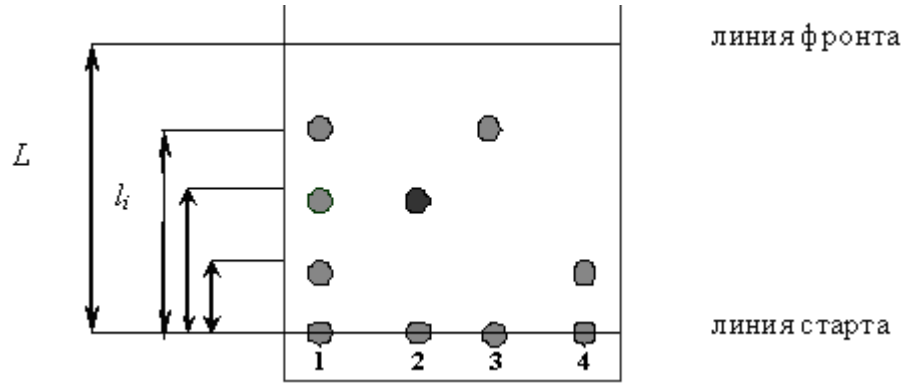


Рис.1.4. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии
1 – смесь анализируемых компонентов (А, В, С),
2, 3, 4 – отдельные компоненты А, В, С соответственно

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис.1.4):

$$R_f = l_i / L \qquad (1.1)$$

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

$$R_{f,отн} = R_{f,i} / R_{f,ст}, \qquad (1.2)$$

где $R_{f,ст}$ также рассчитывают по уравнению (1.1).

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 (ад-

сорбционного, распределительного, ионообменного) и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения (селективности) двух веществ с разными коэффициентами распределения:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\left(1/R_{f,2} - 1 \right)}{\left(1/R_{f,1} - 1 \right)} . \qquad (1.3)$$

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

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получаются 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 $R_{f;отн}$.

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); pH 3,0 (CH_3COOH)	Водный раствор K2CrO4	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

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. 1.4).

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

1.4.2. Бумажная хроматография

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

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

Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен

изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Индивидуальные растворители используются достаточно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и др.

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

Качественный 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. Отметим, что метод бумажной хроматографии, предложенный в 1941 г. Мартином и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко.

1.5. 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 неподвиж-

ной 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.

1.5.1. Газотвердофазная хроматорафия

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

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

Основными адсорбентами, применяемыми в газо-адсорбционной хроматографии, являются активированные угли, силикагели, оксид алюминия. Неоднородность поверхности активных адсорбентов не дает возможности определять сильно адсорбирующиеся полярные молекулы, однако, в последнее время промышленностью выпускаются адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, такие, как пористые стекла,

пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), 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 порапаками, 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.

1.5.2. 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 жестких 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) пособность 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, гидроксиламины и др.)

Каждая жидкая фаза имеет температурные пределы применения. Нижний температурный предел – минимальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы. Обычно выбирают мини-

мальную 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. Практика использования жидких фаз для анализа показывает, что необходимо работать с ними при температурах на 20– 30 °С ниже МДРТ жидкой фазы.

Наибольшим температурным диапазоном использования в газо-жидкостной 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 $м^2/г$), 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. Однако до настоящего времени не создано универсального носителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям.

В качестве твердых носителей в газо-жидкостной 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.

1.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

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

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. Это хроматографы марок ХЛ-3, ЛХМ-8МД, ЛХМ-80, модели лабораторных хроматографов, объединенных общим названием «Цвет-100». В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет-500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Милихром АО2».

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

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

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

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

Основные узлы газового хроматографа

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 1.5):

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 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; цифропечатающее устройство, дисплей.

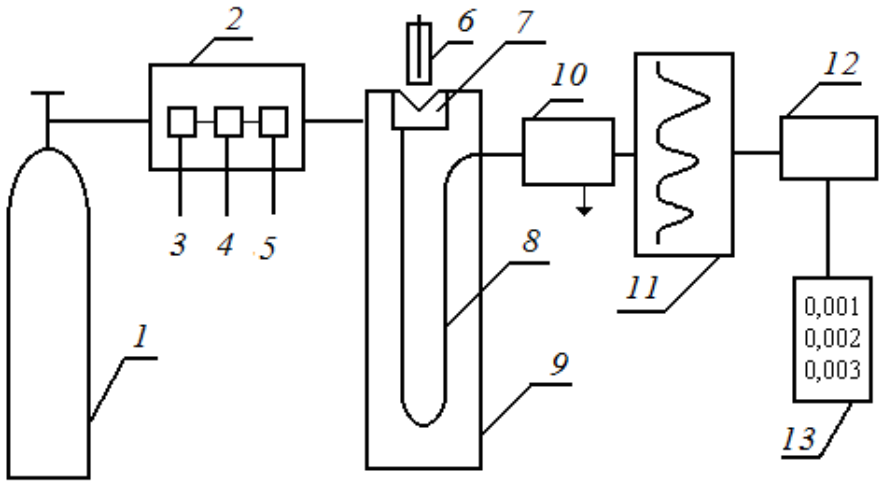


Рис. 1.5. Блок-схема газового хроматографа:
1 – баллон с сжатым газом; *2* – блок подготовки газа-носителя; *3* – регулятор расхода газа; *4* – измеритель расхода газа; *5* – фильтр; *6* – микрошприц для введения пробы; *7* – испаритель; *8* – хроматографическая колонка; *9* – термостат; *10* – детектор; *11* – самописец; *12* – интегратор; *13* – цифропечатающее устройство

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. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, впуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. В зависимости от концентрации и числа разделяемых компонентов объем вводимого газообразного образца колеблется от 1 до 10 мл, а объем жидкого образца – от 0,1 до 10 мкл.

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 длиной от 2 м и менее до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок обычно от 3 до 6 мм. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются. Обычно термостатирование производится при температурах, значительно превышающих комнатные, однако в некоторых случаях создаются температуры ниже 0 °С, например, при разделении низкокипящих газов.

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Показания детектора преобразуются в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

Детекторы

Одним из наиболее распространенных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при постоянных условиях, зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно велика. Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надежность в работе. Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется для определения микропримесей.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный, позволяющий обнаруживать до 10^{-12} г. В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Недостатком данного детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ, а к неорганическим, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т. д., чувствительность детектора резко падает.

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

Очень высокой чувствительностью обладает аргонный детектор, ионизация в котором происходит при столкновении молекул определяемого вещества с метастабильными атомами аргона, образующимися под действием радиоактивного β-излучения.

В термоионном детекторе в пламя горелки вводят соли щелочных металлов. При попадании в такое пламя соединений фосфора появляется ионный ток, пропорциональный содержанию атомов фосфора. Это селективный фосфорный детектор высокой чувствительности.

Известны другие типы детекторов: термохимические, пламенно-фотометрические, микрокулонометрические, ультразвуковые и т. д.

1.5.4. Характеристики удерживания

Если поток газа-носителя, содержащий десорбированное вещество, проходит через чувствительный элемент прибора, фиксирующего мгновенное изменение концентрации вещества в газе (детектор), то на записывающем устройстве этого прибора получается кривая, называемая хроматографическим пиком или кривой элюирования.

На рис. 1.6. изображена типичная кривая элюирования. По оси абсцисс отложен объем элюата (можно отложить время хроматографирования).

Ее параметры, называемые *характеристиками удерживания*, могут служить средством идентификации компонентов разделяемой смеси.

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют *временем удерживания* (элюирования) t_R .(отрезок OG на графике). Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной и неподвижной фазах. Первое фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента (отрезок $OO^{/}$ на графике). Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента, скорости потока газа-носителя, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики ис-

тинной удерживающей способности следует ввести исправленное время удерживания $t_R^{/}$

$$t_R^{/} = t_R - t_0 . \qquad (1.4)$$

Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является *удерживаемый объем* V_R – это объем газа-носителя, который должен быть пропущен от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме.

$$V_R = F \cdot t_R , \qquad (1.5)$$

где F – объемная скорость потока, мл/с.

Объем для вымывания несорбируемого компонента V_O включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом

Приведенный удерживаемый объем $V_R^{/}$ равен:

$$V_R^{/} = V_R - V_0 . \qquad (1.6)$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения характеристик удерживания строго воспроизводимы могут быть использованы для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

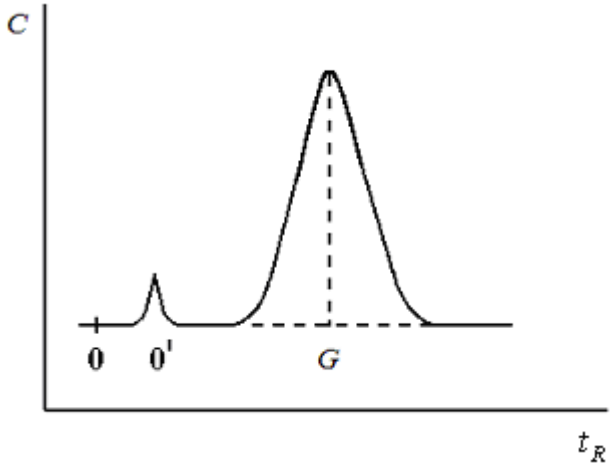


Рис. 1.6. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

Рассмотренные характеристики удерживания называются абсолютными. Кроме того, в хроматографии часто используют относительные характеристики удерживания.

При расчете относительного времени удерживания приведенное время удерживания какого-либо вещества относят к приведенному времени удерживания стандартного вещества:

$$t_{отн} = t_R^{/} \Big/ t_{ст}^{/} . \qquad (1.7)$$

В качестве относительных параметров удерживания широко используют индексы Ковача. В отличие от относительных объемов индекс удерживания при выборе стандарта связан не с произвольно выбранным веществом, а с веществами, к которым предъявляют определенные требования. Во-первых, стандарт может представлять собой лишь нормальный алкан. Во-вторых, за стандарт берутся два соседних алкана, один из которых элюируется до, а другой после анализируемого соединения.

Индекс удерживания I какого-либо компонента рассчитывается по формуле:

$$I = 100\frac{\lg t'_{R,i} - \lg t'_{R,z}}{\lg t'_{R,z+1} - \lg t'_{R,z}} + 100z\,, \qquad (1.8)$$

где $t'_{R,i}$ – приведенное время удерживания анализируемого i-го компонента; $t'_{R,z}$ и $t'_{R,z+1}$ – приведенные времена удерживания н-алканов, z – число углеродных атомов.

1.5.5. Теоретические представления в газовой хроматографии

В процессе хроматографического разделения часто происходит размывание пиков. Это явление обусловлено процессами, протекающими в колонке, например, медленностью сорбции и десорбции и др. Это приводит к тому, что разделение компонентов может вообще не произойти при значительной разнице в коэффициентах распределения.

Для объяснения специфического для хроматографии процесса размывания обычно используют теорию эквивалентных теоретических тарелок Мартина и Синджа и диффузионно-массообменную (кинетическую) теорию Ван-Деемтера.

Теория эквивалентных теоретических тарелок

По аналогии с теорией дистилляционных колонн хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней-тарелок, через которые периодически проходят порции газа. Каждая тарелка содержит подвижную (газовую) и неподвижную (жидкую или твердую) фазы. Предполагается, что за время нахождения порции газа на тарелке успевает установиться равновесие между подвижной и неподвижной фазами для всех компонентов. Таким образом, хроматографический процесс – многоступенчатый и состоит из большого числа актов сорбции и десорбции (в газо-адсорбционной хроматографии) или растворения и испарения (в газо-жидкостной хроматогра-

фии), а сама колонка рассматривается как система, состоящая из совокупности многих ступеней-тарелок.

Длина участка колонки, на которой достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах, называется условно **высотой, эквивалентной теоретической тарелке** (ВЭТТ). Существует простая зависимость:

$$H = \frac{L}{N}, \tag{1.9}$$

где L – длина хроматографической колонки, см; N – число теоретических тарелок; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см.

Для вычисления числа теоретических тарелок (ч.т.т.) измеряют ширину хроматографического пика на половине высоты, $w_{1/2}$.Тогда

$$N = 5{,}54\left(\frac{t_R^{/}}{w_{1/2}}\right)^2 = 5{,}54\left(\frac{V_R^{/}}{w_{1/2}}\right)^2, \tag{1.10}$$

где $w_{1/2}$ –ширина полупика, выраженная в единицах времени (мин) или объема, мл.

Количественной мерой размывания хроматографических полос, т. е. **эффективности колонки** является ВЭТТ. С увеличением числа т.т. эффективность хроматографической колонки возрастает.

В теории теоретических тарелок реальный хроматографический процесс заменен идеальным, по которому хроматографическая полоса размывается вследствие равновесных процессов между подвижной и неподвижной фазами. Такое рассмотрение размывания хроматографической полосы не вскрывает сущности процесса и не дает информации о том, как подобрать такие условия, которые позволили бы уменьшить величину H и тем самым повысить эффективность хроматографической колонки.

Кинетическая теория

В теории скоростей не делается допущений о наличии равновесных условий в колонке. Эта теория рассматривает динамику процесса распределения вещества между двумя фазами. Согласно упрощенному уравнению Ван-Деемтера, величина H зависит от ряда параметров хроматографической колонки:

$$H = A + B/F + CF, \tag{1.11}$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см; F – линейная скорость прохождения газа-носителя через колонку, см/с; A, B, C – константы.

Согласно этому уравнению, размывание хроматографической полосы, а, следовательно, и снижение эффективности разделения связаныс тремя основными факторами:

1. Вихревая диффузия (слагаемое *A*). Хроматографическая колонка заполняется твердым зерненым сорбентом, поэтому газ-носитель перемещается по колонке через множество взаимосвязанных каналов. Одни молекулы могут продвигаться более короткими путями, другие – более длинными. Время пребывания последних молекул в колонке соответственно возрастает, что приводит к размыванию хроматографического пика. Вихревая диффузия уменьшается, если частицы твердого сорбента имеют одинаковые размеры и правильную форму и колонка плотно упакована.

2. Молекулярная диффузия. Слагаемое *B/F* характеризует размывание пиков, вызываемое диффузией анализируемого вещества в газе-носителе. (Диффузия в жидкой фазе ничтожно мала.) При бесконечно малой скорости газа-носителя вещество перемещается вниз по колонке под действием собственной молекулярной диффузии. Величина *B/F*, а следовательно, и *H* в этом случае бесконечно большие.

3. Сопротивление массопередаче (член *CF*). Эта величина характеризует скорость распределения вещества между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой. Чем меньше толщина слоя жидкости на твердом носителе и чем меньше вязкость этой жидкости, тем быстрее устанавливается равновесие.

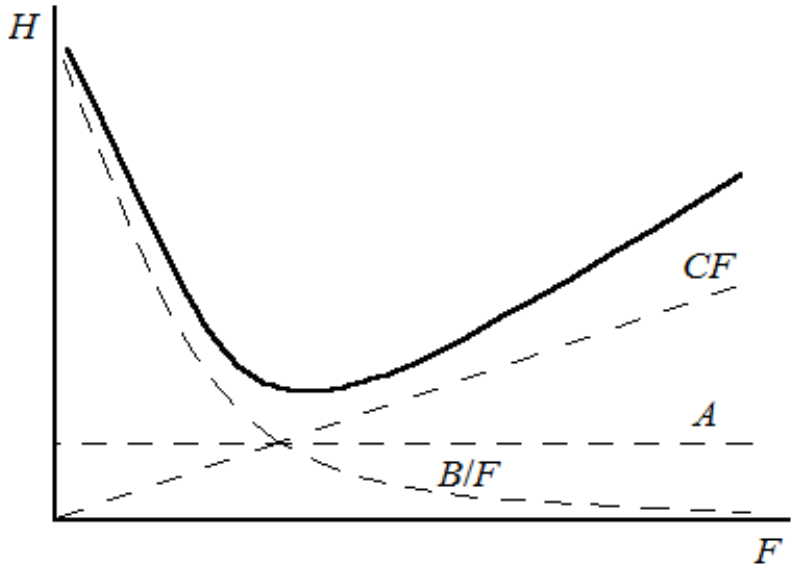


Рис. 1.7. Графическое изображение уравнения Ван-Деемтера

Влияние каждого слагаемого уравнения (1.11) на величину *H* в зависимости от линейной скорости подвижной фазы показано на рис. 1.7.

При выборе колонки необходимо решать, уменьшить ли величину *H* или уменьшить время разделения, повышая скорость потока газа-носителя, но сохраняя приемлемо малое значение *H*. Член *A* не зависит от скорости газа-носителя и он весьма низкий в хорошо заполненной колонке. Член *B/F* с ростом скорости газа-носителя уменьшается, а *CF*, наоборот, увеличивается. Поэтому стараются подобрать такую скорость*F*, при которой *B* и *C* компенсировали бы друг друга, а величина *H* была минимальной.

Оценка эффективности, селективности и разделительной способности хроматографических колонок

Одна из основных задач газовой хроматографии состоит в том, чтобы получить хорошее разделение.

Для оценки хроматографического разделения компонентов пользуются тремя группами критериев.

Первая группа критериев зависит от природы сорбента и сорбата, от температуры колонки и характеризует качество разделения в зависимости от различия адсорбируемости или растворимости разделяемых веществ. К критериям этой группы относятся степень разделения α_{21}, и критерий селективности жидкой фазы K_C.

$$\alpha_{21} = \frac{V_{R,2} - V_0}{V_{R,1} - V_0} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} = \frac{l_{R,2} - l_0}{l_{R,1} - l_0}. \qquad (1.12)$$

Если $\alpha_{21} = 1$, то вещества не разделяются.

Критерий селективности определяется соотношением:

$$K_C = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{V_{R,2} + V_{R,1}} = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,2} + t_{R,1}} = \frac{l_{R,2} - l_{R,1}}{l_{R,2} + l_{R,1}}. \qquad (1.13)$$

Для неразделяющихся веществ $K_C = 0$ и стремится к 1 при полном разделении компонентов. Селективность жидкой фазы зависит от размеров колонки, природы газа-носителя, от количества введенной в колонку пробы.

Вторая группа критериев обусловлена кинетическими и диффузионными факторами, которые вызывают размывание хроматографических полос. К этим факторам относятся: размеры колонки, природа газа-носителя, скорость потока газа-носителя, температура колонки, количество вводимой в колонку пробы и т. д. Совокупность параметров хроматографического опыта, входящих во вторую группу, от которых так же,

как и от селективности, зависит качество разделения, можно назвать общим термином – эффективность.

Эффективность хроматографической колонки выражается числом теоретических тарелок или высотой, эквивалентной теоретической тарелке. Число теоретических тарелок зависит от длины колонки и свойств сорбента. ВЭТТ зависит только от типа сорбента и характера его упаковки в колонке.

Третья группа критериев учитывает как различие в адсорбируемости или растворимости, так и размывание хроматографических полос. Это так называемые обобщенные критерии. Предложен критерий разделения *K*, который связан как с селективностью жидкой фазы, характеризующей избирательность, так и с числом теоретических тарелок, характеризующим ее эффективность:

$$K = 0,212 \cdot K_C \sqrt{N} \ . \qquad (1.14)$$

При *K* = 0,4 достигается достаточно полное разделение. Если требуется лучшее разделение, то при той же скорости потока газа-носителя нужно применить более селективный сорбент.

1.5.6. Качественный 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. Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации.

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

Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками. Во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, полученные при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются по крайней мере два вещества,

удерживаемые объемы которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки. Такими веществами вполне могут быть любой компонент смеси и эталон, нетождественные между собой.

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

3. Использование графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и другими физико-химическими свойствами веществ. Известно, что логарифм удерживаемого объема, lgV_R, в пределахгомологического ряда веществ может коррелировать с такими свойствами, как число углеродных атомов в молекуле (z), температура кипения (T) и т. д.

$$\lg V_R = a + bz, \tag{1.15}$$

$$\lg V_R = a + bT. \tag{1.16}$$

Соответствующие графики широко используют для идентификации компонентов анализируемых смесей. Если заранее известно, к какому гомологическому ряду принадлежит анализируемый компонент, то определенная по графику температура кипения (или число атомов углерода) достаточна для индивидуальной идентификации.

4. Нехроматографические методы идентификации. Эффективным оказалось сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования, например, с ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией. По каталогу спектров или по эталонным веществам идентифицируют анализируемые вещества.

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).

1.5.7. Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, зависящих от концентрации хромато-

графируемых 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_{CT}). Массовую долю компонента (W_i, %) рассчитывают по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{cm}} \cdot r \cdot 100\%, \qquad (1.17)$$

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 за-

регистрированы 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. Это приближенно выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа-носителя применяется газ с высокой теплопроводностью (водород или гелий).

Если чувствительность детектора различна по отношению к разделяемым компонентам смеси, то используют метод **нормировки с поправочными коэффициентами**. В этом случае расчет ведут по формуле (1.18), где k_i – поправочный коэффициент i-го компонента (мг/см^2):

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{\sum_{i=1}^{n} k_i S_i} \cdot 100 . \qquad (1.18)$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$k_i = \frac{S_{cm}}{S_i} \cdot \frac{c_i}{c_{cm}} \cdot k_{cm} , \qquad (1.19)$$

где C – концентрации определяемого и стандартных веществ.

Метод нормировки требует полного разделения и идентификации всех компонентов смеси; необходимости в знании калибровочных коэффициентов для всех без исключения компонентов смеси. Ошибки в определении параметра пика или калибровочного коэффициента какого-либо одного компонента приводят к неверным результатам всего анализа. Поэтому метод нормировки применяется главным образом для рутинных анализов малокомпонентных смесей и для приближенных результатов.

1.5.8. 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 использу-

ется в биологии, медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности.

Выпускаемая аппаратура позволяет анализировать не только вещества, представляющие собой в нормальных условиях газы, но и высококипящие соединения, фармацевтические препараты, различные пестициды и т. д.

Газовая хроматография применяется также для автоматизации производственных процессов. Датчик промышленного хроматографа используется не только как регистрирующий прибор, но и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать и регулировать важнейшие параметры технологического процесса: температуру, давление, расход сырья и т. д.

Из физико-химических применений газовой хроматографии следует отметить возможность изучения термодинамики сорбции, определения молекулярных масс, давления пара веществ, коэффициентов диффузии, поверхности адсорбентов и катализаторов.

Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения в различных продуктах микропримесей. В настоящее время методом газовой хроматографии удается определять концентрации порядка 10^{-10} %. Это делает метод незаменимым при анализе мономеров, используемых в производстве полимерных материалов, а также при исследовании биосферы.

1.6. 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 интересуюшего 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 $\geq$100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значитель-

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

1.6.1. Адсорбционная хроматография

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

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. Недостаток полярных сорбентов – высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях, приводящая к изменению свойств поверхности и невоспроизводимым результатам анализа. Для ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, 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, эффек-

тивность 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.

Разделение компонентов достигают, меняя элюирующую силу растворителя.

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

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

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

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

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

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

1.6.2. 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. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается. Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, то время удерживания компонентов значительно возрастает. Если растворимость пробы выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз. Например, к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляется спирт.

В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют следующие системы: полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. 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).

Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток – они быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности носителя, особенно, при использовании таких систем в ВЭЖХ, т. е. при повышенном давлении в колонке. Поэтому жидкие фазы прививают к носителю. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для НФРХ используют силикагели с привитыми нитрильными, аминными и другими группами. В обращенно-фазовом варианте используют силикагели с привитыми алкилсилильными группами. Механизм удерживания на таких сорбентах сложен.

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

1.6.3. Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография – это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой, и удерживаются там, большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой. Вначале элюируются самые большие, затем средние и потом небольшие молекулы. Поэтому эксклюзионную хроматографию называют также молекулярно-ситовой. Эксклюзионная хроматография подразделяется на гель-проникающую и гель-фильтрационную. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то говорят о гель-фильтрационном варианте.

Каждый сорбент характеризуется объемом пор, следовательно, областью разделяемых молекулярных масс и градуировочным графиком, который имеет сложный вид, характеризующий зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы или размера молекул. Надо подбирать сорбент и длину хроматографической колонки такими, чтобы разделение вещества протекало в пределах линейного участка градуировочного графика.

Неподвижные фазы в эксклюзионной хроматографии выбирают для конкретной аналитической задачи. Первоначально устанавливают, какая система растворителей может быть использована для анализа (водная или водно-органическая), что и определяет тип сорбента.

Подвижные фазы в эксклюзионной хроматографии должны удовлетворять определенным требованиям:

– полное растворение образца;
– хорошее смачивание сорбента;
– предотвращение адсорбции;
– низкая вязкость и токсичность.

Метод эксклюзионной хроматографии широко используют при исследовании полимеров, определении их молекулярных масс, а также в биологии и медицине для анализа белков, крови и других объектов.

1.6.4. Особенности жидкостных хроматографов

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд

дополнительных узлов: систему дегазации, градиентное устройство, насосы и измерители давления.

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

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

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

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

Дифференциальный рефрактометр – это универсальный детектор, который позволяет определять общий показатель преломления системы проба– элюент, т. е. сигнал дают все компоненты, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Чувствительность детектора – 10^{-6} г.

УФ-детектор работает при одной и той же длине волны, соответствующей наиболее интенсивной линии ртутной лампы низкого давления λ=253,7 нм. УФ-детектор наиболее чувствителен, если молярные коэффициенты светопоглощения компонентов высоки, а элюент не поглощает в ультрафиолетовой области спектра. С помощью такого детектора можно определять любые ароматические соединения, большинство кетонов и альдегидов. УФ-детектор селективен, чувствительность его составляет 10^{-9} г.

Фотометры и спектрофотометры позволяют работать при любой длине волны (190–650 нм). Регистрируют изменение поглощения во времени при определенной длине волны или в остановленном потоке элюента снимают спектр. Быстрозаписывающий спектрофотометр позволяет записать всю спектральную область за 20 с.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости раствора, пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Предел обнаружения с помощью такого детектора составляет порядка 10^{-3} мкг/мл. Использование кон-

центрирующей колонки позволяет снизить предел обнаружения на 2–3 порядка.

1.7. Примеры решения типовых задач в хроматографии

Задача 1. Через колонку с катионитом в H^+-форме пропустили 20,00 мл раствора KCl. Элюат оттитровали 15,00 мл 0,1 *M* раствора NaOH. Определить содержание KCl в анализируемом растворе.

Решение. При пропускании через катионит в H^+-форме раствора KCl в результате ионообменной реакции $\left(\mathrm{RH+KCl\rightleftarrows RK+HCl}\right)$ в элюате появляется соляная кислота, количество которой эквивалентно количеству соли, т. е. $\left(C_H \cdot V\right)_{HCl} = \left(C_H \cdot V\right)_{KCl}$. При титровании кислоты раствором щелочи справедливо равенство $\left(C_H \cdot V\right)_{HCl} = \left(C_H \cdot V\right)_{NaOH}$ или $\left(C_H \cdot V\right)_{KCl} = \left(C_H \cdot V\right)_{NaOH}$. Тогда содержание KCl в анализируемом растворе рассчитывают следующим образом:

$$m\left(\mathrm{KCL}\right) = \left(C_H \cdot V\right)_{NaOH} \cdot M_э(\mathrm{KCl}) =$$

$$= 15 \cdot 0{,}1 \cdot 74{,}5 = 118{,}8 \text{ мг} = 0{,}1188 \text{ г.}$$

$$M_э(\mathrm{KCl}) = 74{,}5 \quad \text{г/(моль} \cdot \text{экв).}$$

Задача 2. Какая масса $Co^{(2+)}$ останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+-форме, пропустили 200,0 мл 0,1 н раствора $CoCl_2$. Полная динамическая емкость катионита равна 1,60 мэкв/г.

Решение. 1. Рассчитаем количество миллимоль эквивалентов Co^{2+}-ионов, пропущенных через колонку с катионитом:

$$n_1 = \left(C_H \cdot V\right)_{Co^{2+}} = 0{,}1 \cdot 200 = 20 \text{ мэкв.}$$

2. Количество миллимоль эквивалентов Co^{2+}-ионов, поглощенных 5 г катионита, вычисляем из формулы

$$\text{ДОЕ} = \frac{n}{m_{\text{ионита}}} \text{ (мэкв/г);}$$

$$n_2 = 1{,}6 \cdot 5 = 8 \text{ мэкв.}$$

3. Количество миллимоль эквивалентов Co^{2+}-ионов, оставшихся в растворе, равно $n_3 = n_1 - n_2 = 20 - 8 = 12$ мэкв.

4. Масса Co^{2+}-ионов, оставшихся в растворе, составляет:

$$m(Co^{2+}) = n_3 \cdot M_э(Co^{2+}) = 12 \cdot 29,47 = 353,60 \text{ мг} = 0,3536 \text{ г.}$$

$$M_э(Co^{2+}) = M(Co^{2+}) \cdot f_{экв} = 58,93 \cdot 1/2 = 29,47 \text{ г/(моль} \cdot \text{экв).}$$

Задача 3. Для определения полной динамической емкости (ПДОЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в H^+-форме пропустили 350,0 мл 0.05 н раствора $CaCl_2$. При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,0030; 0,0080; 0,0150; 0,0250; 0,0400; 0,0500 и 0,0500 моль экв/л. Определить ПДОЕ катионита по кальцию.

Решение. 1. Вычислим количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+}-ионов, пропущенных через катионит:

$$n_1 = \left(C_H \cdot V\right)_{Ca^{2+}} = 350 \cdot 0,05 = 17,50 \text{ мэкв.}$$

2. Рассчитаем количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+}-ионов, содержащихся в элюате:

$$n_2 = \sum_{i=1}^{n} \left(C_H \cdot V\right)_i ,$$

т. е.

$$n_2 = 0,003 \cdot 50 + 0,008 \cdot 50 + 0,015 \cdot 50 +$$

$$+0,025 \cdot 50 + 0,04 \cdot 50 + 0,05 \cdot 50 = 10,90 \text{ мэкв.}$$

3. Количество миллимоль эквивалентов Ca^{2+}-ионов, поглощенных катионитом, равно: $n_3 = n_1 - n_2 = 17,50 - 10,90 = 6,6$ мэкв.

4. Полная динамическая емкость катионита составляет

$$\text{ПДОЕ} = \frac{n_3}{m_{ионита}} = \frac{6,60}{5} = 1,32 \text{ мэкв/г.}$$

Задача 4. Определить массовую долю (%) метана и этана в газовой смеси, если площади хроматографических пиков и поправочные коэф-

фициенты этих компонентов равны соответственно: 80 мм^2 и 1,23, 40 мм^2 и 1,15.

Решение. Массовую долю компонента ω_i (%) в методе внутренней нормализации рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^{n} k_i \cdot S_i} \cdot 100.$$

Тогда

$$\omega(\text{метана}) = \frac{1{,}23 \cdot 80}{1{,}23 \cdot 80 + 1{,}15 \cdot 40} \cdot 100 = 68{,}14 \ \%,$$

$$\omega(\text{этана}) = \frac{1{,}15 \cdot 40}{1{,}23 \cdot 80 + 1{,}15 \cdot 40} \cdot 100 = 31{,}86 \ \%.$$

Следует заметить, что при правильном расчете суммарное содержание определяемых компонентов в газовой смеси составляет 100 %:

$$68{,}14 + 31{,}86 = 100 \ \%.$$

Задача 5. Реакционную массу 12,7500 г после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта в количестве 1,2500 г. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим данным:

Компонент	Толуол	Этилбензол
Площадь пика, мм^2	307	352
Поправочный коэффициент	1,01	1,02

Решение. В методе внутреннего стандарта массовую долю компонента (ω) рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i \cdot S_i}{k_{\text{ст}} \cdot S_{\text{ст}}} \cdot \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{пр}}} 100 \ \%,$$

где k_i и $k_{\text{ст}}$ – поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта; S_i и $S_{\text{ст}}$ – площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта; $m_{\text{ст}}$ – масса внутреннего стандарта, г; $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г.

Тогда

$$\omega(\text{толуола}) = \frac{1{,}01 \cdot 307}{1{,}02 \cdot 352} \cdot \frac{1{,}25}{12{,}75} \cdot 100 = 8{,}47\ \%.$$

Задача 6. Рассчитать время удерживания и удерживаемый объем компонента, элюирующегося из колонки, имеющей 200 теоретических тарелок, при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм. Объемная скорость газа-носителя равна 30 мл/мин.

Решение: 1. Число т.т. (N) связано с полушириной хроматографического пика ($w_{1/2}$) следующей формулой:

$$N = 5{,}54 \cdot \left(\frac{l_R}{w_{1/2}} \right)^2,$$

т. е.

$$200 = 5{,}54 \cdot \left(\frac{l_R}{3} \right)^2,$$

откуда $l_R = 18$ мм.

2. Рассчитаем время удерживания t_R, зная скорость движения ленты самописца, $U_л$ ($U_л = 720/60 = 12$ мм/мин):

$$t_R = l_R / U_л,$$

т. е. $t_R = 18/12 = 1{,}5$ мин.

3. Зная объемную скорость газа-носителя (F_R), измеренную с помощью расходомера на выходе из колонки, можно вычислить удерживаемый объем компонента (V_R) по формуле

$$V_R = F_R \cdot t_R,$$

т. е. $V_R = 30 \cdot 1{,}5 = 45$ мл.

ГЛАВА 2

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа. Для наблюдения и исследования получаемых сигналов используются различные физические закономерности. Благодаря этому методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе, строении и количественном содержании исследуемых веществ.

2.1. Характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. В одних проявлениях ведет себя как физическое поле с непрерывными свойствами (преломление, интерференция, дифракция, отражение, рассеяние), которые описываются на основе волновой природы излучения. В других случаях электромагнитное излучение проявляет себя как поток дискретных частиц (квантов), и такие явления, как испускание и поглощение атомами и молекулами, описываются на основе корпускулярной природы излучения.

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

Частота ν показывает число колебаний электрического поля в 1 с, измеряется в герцах (1 Гц = 1 $с^{-1}$). Частота определяется источником излучения. **Длина волны** λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная величина, в единицах СИ измеряется в метрах (м) и его долях.

Волновое число $\bar{\nu}$ показывает число волн, приходящихся на 1 см. Если длина волны выражена в сантиметрах (см), то

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \ (см^{-1}). \qquad (2.1)$$

Энергия электромагнитного излучения E зависит от частоты излучения и определяется соотношением

$$E = h\nu, \qquad (2.2)$$

где h – постоянная Планка, равная $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

2.2. Электромагнитный спектр

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Спектроскопические методы	Область, длина волны	Процесс
ядерно-физические	гамма-излучение, $10^{-4}…10^{-1}$ нм	ядерные реакции
рентгеновские	рентгеновская $10^{-1}…10^{1}$ нм	изменение состояний внутренних электронов
вакуумная УФ-спектроскопия	вакуумное УФ-излучение 10…180 нм	изменение состояний валентных электронов
оптическая УФ-спектроскопия	УФ-излучение 180…400 нм	изменение состояний валентных электронов
спектроскопия в видимой области	видимая область 400…750 нм	
ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния	инфракрасное излучение $10^{3}…10^{6}$ нм	изменение колебательных состояний молекул
микроволновая спектроскопия	микроволновое излучение $10^{-3}…10^{-1}$ м	изменение вращательных состояний молекул
ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс	радиочастотная $10^{-1}…10^{1}$ м	изменение спинов ядер и электронов в магнитном поле

Протяженность отдельных областей спектра ограничивается либо способом получения излучения, либо возможностями его регистрации. Особо четкие границы можно установить для видимого света. Протяженность ультрафиолетовой (УФ) области в сторону более коротких волн резко ограничена: $\lambda = 200$ нм. Ниже этого значения начинается поглощение УФ-излучения воздухом, поэтому исследования в области

$\lambda < 200$ нм возможны только в вакууме (так называемый вакуумный ультрафиолет). Границы между другими областями спектра менее четкие, и сами эти области частично перекрываются. В отдельных областях спектра используют различные единицы измерения длин волн и частоты. В области радио- и микроволн для измерения частот используют герцы, килогерцы, мегагерцы. Однако, при частотах выше 10^{12} Гц (инфракрасная область – ИК), точность измерения частот по сравнению с точностью измерения длин волн становится неудовлетворительной. Кроме того, пропорциональность между энергией и величиной, обратной длине волны, позволяет быстро оценить энергетические характеристики, поэтому вместо частоты или длины волны удобнее использовать волновое число.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим, с разными частотами – полихроматическим. Обычный наблюдаемый поток излучения от раскаленных тел, в частности солнечный свет, является полихроматическим.

2.3. Происхождение спектров

При прохождении излучения через прозрачный слой твердого тела, жидкости или газа происходит селективное поглощение излучения с определенными частотами. Электромагнитная энергия в этом случае передается атомам или молекулам вещества и переводит поглощающие частицы из нормального состояния, или основного, в возбужденное.

Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}. \qquad (2.3)$$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронных переходов, наименьший – энергия вращения молекул:

$$E_{\text{вр}} << E_{\text{кол}} << E_{\text{эл}} = 1 : 10^2 : 10^3. \qquad (2.4)$$

Так же, как и атом, молекула может существовать только в определенных энергетических состояниях, называемых энергетическими уровнями (орбиталями). Каждому электронному состоянию соответствуют колебательные уровни, а каждому колебательному уровню – вращательные. Любой уровень, помимо главного, побочного, магнитного и спинового, характеризуется колебательным и вращательным квантовыми числами.

При получении энергии извне молекула переходит с одного энергетического уровня на другой. У молекул, так же как и у атомов, наиболее возбудимыми являются внешние (оптические) электроны. Энергия возбуждения внешних электронов молекул примерно такая же, как в атомах (150–600 кДж/моль), что соответствует излучению в видимой и УФ-частях спектра. Переходы между колебательными уровнями в пределах одного электронного состояния отвечают меньшим энергиям (0,4–15 кДж/моль, излучение в ИК-области), переходы между вращательными уровнями характеризуются еще меньшей энергией (0,010,4 кДж/моль, излучение в далекой инфракрасной и микроволновой областях).

Переходы между энергетическими уровнями с изменением главного квантового числа являются электронными, между колебательными уровнями – колебательными, между вращательными уровнями – вращательными переходами (соответственно, спектры называют электронными, колебательными и вращательными). Чистых электронных и колебательных спектров нет. Электронный переход обязательно сопровождается изменением колебательного и вращательного состояний, а колебательный переход приводит к изменению вращательного состояния.

В спектроскопии, как отмечалось выше, чаще используют возбуждение молекулы под действием электромагнитного поля. При этом молекула поглощает фотоны с энергией, равной разности энергий ее орбиталей. Совокупность всех поглощенных частот составляет спектр поглощения молекулы (молекулярный абсорбционный спектр). Поглощение электромагнитного излучения веществом М можно представить как двухступенчатый процесс, первая ступень которого выражается следующим образом:

$$\mathrm{M} + h\nu \rightarrow \mathrm{M}^{*}, \qquad (2.5)$$

где M^{*} – атом или молекула в возбужденном состоянии.

Время пребывания в возбужденном состоянии невелико (10^{-9}–10^{-8} с); частицы возвращаются в исходное состояние в результате какого-либо релаксационного процесса. Наиболее известным видом релаксации является превращение энергии возбуждения в тепло:

$$\mathrm{M}^{*} \rightarrow \mathrm{M} + \text{тепло}. \qquad (2.6)$$

Релаксация может произойти в результате разрушения M^{*} с образованием новых веществ – фотохимическая реакция, а также при переходе в невозбужденное состояние с выделением фотона – флуоресцен-

ция и фосфоресценция. Эти процессы объединяют под общим названием люминесценция:

$$M^* \rightarrow M + h\nu . \qquad (2.7)$$

В молекулах, как и в атомах, не все энергетические изменения равновероятны. Так, запрещены переходы более одного электрона за один акт, переходы с изменением побочного квантового числа больше, чем на единицу, переходы с изменением спина. Однако вероятность запрещенных энергетических изменений в молекулах несколько выше, чем в атомах, например изменение спина.

Важно иметь в виду, что время жизни частиц M^* обычно столь мало, что концентрация их в любой момент времени при нормальных условиях ничтожна. Более того, количество выделяющегося тепла неощутимо. Вследствие этого облучение системы при ее изучении сопровождается минимальным разрушением, что является преимуществом абсорбционных методов.

Возбуждение молекул другими видами энергии, например в плазме, не применяют, так как большинство веществ в этих условиях разлагается.

2.4. Классификация методов спектроскопии

Спектроскопические методы подразделяют на *атомные и молекулярные* в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал. Методы, основанные на излучении низких энергий (сопоставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа. Методы же, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

Атомная спектроскопия

Методы анализа, использующие излучение оптического диапазона, относят к оптической спектроскопии. Общим для них является необходимость предварительной атомизации пробы.

1. ***Атомно-эмиссионная спектрометрия*** (АЭС) основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.

2. ***Атомно-флуоресцентная спектроскопия*** (АФС) использует испускание излучения атомами, возбужденными электромагнитным излучением от внешнего источника.

3. ***Атомно-абсорбционная спектроскопия*** (ААС) основана на поглощении невозбужденными атомами излучения от внешнего источника.

4. ***Рентгеновская спектроскопия*** основана на возбуждении внутренних электронов молекул, при этом не требуется предварительной атомизации пробы. Различают *рентгено-эмиссионный спектральный анализ* (РЭС), *рентгено-флуоресцентный* (РФС) и *рентгено-абсорбционный* (РАС) *методы.*

5. ***Электронная спектроскопия*** *– рентгено-фотоэлектронный* (РФЭС) и *оже-электронный* (ОЭС) *методы* основаны на испускании электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов.

РФЭС и ОЭС занимают особое место в современной аналитической химии, они позволяют проводить неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют методы оптической спектроскопии.

Молекулярно-спектроскопические методы

При исследовании энергетического состояния молекул веществ в зависимости от типа поглощающих частиц и способа преобразования избыточной энергии также выделяют несколько методов:

1. ***Молекулярная абсорбционная спектроскопия.*** Метод основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами.

2. ***Нефелометрия и турбидиметрия.*** Эти методы анализа основаны на измерении, соответственно, рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.

3. ***Люминесцентный анализ (флуориметрия).*** В основе метода – измерение излучения после возбуждения молекул светом.

4. ***Магнитная резонансная спектроскопия.*** Метод основан на получении сигналов от молекул, помещенных в магнитное поле.

5. Спектроскопия диффузного отражения. В основе метода – измерение света, отраженного твердым окрашенным образцом.

2.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Возникновение метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) относят к 1860 г., основоположники метода – Кирхгоф и Бунзен. Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

Принцип метода. Во всех вариантах метода пробу вносят в источник возбуждения, в котором создается высокая температура. При этом последовательно происходят процессы испарения пробы, атомизации первоначальных продуктов испарения, возбуждения образовавшихся атомов, испускания света возбужденными атомами и регистрация излучения. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют

с эталонными спектрами разных элементов. Для количественного анализа измеряют интенсивность спектральных линий.

Происхождение атомных спектров. Испускание света атомами происходит за счет изменения энергии атомов. Атомы могут обладать строго определенными дискретными запасами внутренней энергии: E_0, E_1, E_2 и т. д. В невозбужденном (нормальном) состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0. При подведении энергии, достаточной для возбуждения, атомы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень: E_1, E_2 и т. д.

Через очень короткое время (около 10^{-8} с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое энергетическое состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE испускается в виде кванта света $h\nu$

$$\Delta E = h\nu .$$

Волновое число излучения $\bar{\nu}$ определяется соотношением

$$\bar{\nu} = \frac{E}{ch} = Rz\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2}\right), \qquad (2.8)$$

где c – скорость света; R – константа Ридберга, объединяющая фундаментальные физические постоянные; z – заряд ядра; n_1 и n_* – главное квантовое число электрона в основном и возбужденном состояниях соответственно.

Каждая спектральная линия отражает переход электрона с одного энергетического уровня на другой, и волновое число спектральной линии может быть представлено разностью двух величин, *термов*:

$$\bar{\nu} = T_1(n_1) - T_*(n_*) . \qquad (2.9)$$

Однако, в атомах и ионах, содержащих более одного электрона, взаимодействие частиц имеет более сложный характер, и не любая комбинация термов соответствует реально наблюдаемой спектральной линии. Существуют определенные *правила отбора*, указывающие, какие комбинации термов возможны, а какие не возможны. Разные энергетические переходы имеют разную вероятность, которая определяет количество квантов с данной величиной ΔE, а значит, и интенсивность соответствующей спектральной линии. Более вероятные переходы приводят к более интенсивным спектральным линиям. Наиболее вероятными, а следовательно, и более интенсивными в спектрах обычно являются линии, соответствующие при возбуждении переходам из основного состояния на самый низкий энергетический уровень возбужденного со-

стояния ($E_0 \rightarrow E_1$), а также обратным переходам $E_1 \rightarrow E_0$. Такие линии называют *резонансными* и часто используют в качестве аналитических линий в количественном спектральном анализе. Совокупность спектральных линий представляет собой эмиссионный спектр вещества. Расположение линий в спектре характеристично для данного атома или иона. Это означает, что положение спектральных линий можно использовать для обнаружения элементов (качественного анализа). Для количественного анализа измеряют интенсивность спектральных линий.

2.5.1. Основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии

Возникающее в ходе анализа излучение пробы фокусируют, направляют на спектральную щель прибора, где оно разлагается в спектр и регистрируется соответствующим приемником. Все приборы для спектрального анализа имеют следующие основные узлы: источник возбуждения (атомизации), диспергирующее устройство, блок регистрации излучения. Кроме основных узлов в спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения направления хода лучей и т. д. Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения и по способу регистрации спектра.

2.5.2. Источники атомизации и возбуждения

Атомизация и возбуждение происходят в атомизаторе одновременно. В качестве источников возбуждения применяют пламя, электрическую дугу, искру и самый современный источник возбуждения – индуктивно-связанную плазму (ИСП, ISP).

Пламя. Раствор пробы распыляется в пламя, и возникающее излучение термически возбужденных атомов можно измерить непосредственно. Температура пламени зависит от состава горючей смеси. Так, пламя обычной газовой горелки дает температуру около 900 °С, при этом возбуждаются лишь атомы наиболее легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов. Смесь водорода с воздухом обеспечивает температуру около 2100 °С, водорода с кислородом – 2800 °С, ацетилена с кислородом – 3000 °С, что позволяет определять Mn, Tl, Cu, Pb, Cr и др. (всего порядка 40 элементов). Вариант АЭС с использованием пламени называют пламенной фотометрией. Метод широко используют при анализе природных вод, почв, растительных объектов, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов.

Дуга. Дуговой электрический разряд позволяет достичь более высоких температур – до 5000–6000 °С. Разряд возникает в промежутке

(до 1 см) между двумя электродами. Обычно используются электроды из спектрально чистого графита. В этом случае порошкообразную пробу помещают в углубление нижнего электрода (при анализе металлов нижним электродом служит сама проба), верхний электрод представляет собой заточенный стержень из железа или графита. При горении дуги электроды раскаляются, проба испаряется и возбуждается в плазме дуги. В дуге удается получить спектр почти всех элементов. Недостатками дуги являются: сплошной фон в спектре из-за свечения электродов, значительное разрушение анализируемого образца, не всегда воспроизводимые условия возбуждения (перемещение дуги в межэлектродном пространстве, колебания температуры дуги, различная скорость испарения элементов). Последнее приводит к тому, что мгновенная интенсивность излучения отличается в разные моменты времени, но суммарное количество света за некоторый промежуток времени более стабильно, поэтому для регистрации дуговых спектров, в основном, используют фотографический способ. Дуговые спектры применяют для качественного и полуколичественного анализа.

Искра. Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура 7000–12000 °С, и происходит возбуждение всех элементов. Длительность искрового разряда мала, поэтому за время разряда успевает испариться малое количество вещества. За счет этого снижается чувствительность определения по сравнению с дуговым методом, но отсутствие фона обеспечивает большую точность результатов. Искровой разряд практически не разрушает исследуемый образец, что выгодно отличает искру от дуги. Это нашло свое применение в криминалистике. Искровой разряд позволяет проводить локальный анализ поверхности металлов и сплавов (микроспектральный анализ).

Индуктивно связанная плазма. Плазменная горелка состоит из трех концентрических кварцевых трубок, непрерывно продуваемых аргоном. По центральной трубке подается проба в виде аэрозоля, средняя трубка нужна для создания плазменного потока, а внешний поток аргона охлаждает и стабилизирует плазму. Горелка находится внутри индукционной катушки, подсоединенной к радиочастотному генератору. Плазма возникает за счет искрового разряда. При этом аргон частично ионизируется, затем в электропроводящем газе индуцируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую лавинообразную ионизацию газа. Температура в плазме составляет 5000–10000 °С. В плазме происходит высушивание пробы, атомизация, ионизация и возбуждение образующихся атомов и ионов. Достоинствами ИСП являются высокая долговременная стабильность и воспроизводимость условий возбуждения; самопоглощение в ИСП ничтожно мало. Недостатками метода являются

необходимость переведения проб в раствор и высокая стоимость оборудования.

2.5.3. Диспергирующий элемент

Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности и разрешающую способность (способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн). В качестве диспергирующего элемента используют *призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства.* Последние применяются реже.

Призмы для спектральных приборов изготавливают из стекла или кварца. Для работы в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра используют стеклянные призмы, для исследования ультрафиолетовой части спектра применяют призмы из кварца. Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства – разрешающая способность решетки значительно выше, чем призмы, спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

2.5.4. Регистрация спектров

Существует три способа регистрации спектров – визуальный, фотографический и фотоэлектрический.

Визуальный способ. Глаз человека чувствителен к свету в области спектра примерно 400–760 нм и может установить равенство или неравенство интенсивностей световых потоков одного цвета. В приборах для визуального анализа – *стилоскопах* – можно с помощью призмы выводить в спектральную щель какую-либо линию спектра пробы и сравнивать на глаз с интенсивностью линии элемента-стандарта. Отыскав совпадающие по интенсивности линии и зная содержание элемента в стандартном образце, оценивают содержание элемента в пробе. Такой метод применяется для полуколичественного анализа сталей.

Фотографический способ. Более универсальной является фотографическая (фотохимическая) регистрация спектров. После разложения излучения пробы по длинам волн оно направляется на фотопластинку. При освещении кристаллы бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки превращаются в металлическое серебро, и фотопластинка чернеет. После проявления и закрепления на фотопластинке остается изображение спектра в виде спектральных линий одинаковой высоты, но с разной степенью почернения, которая определяется интенсивностью светового потока. По сути дела – это фотографии

входной щели спектрального прибора, полученные при длинах волн, характерных для спектра излучения пробы. Одновременно регистрируются линии всех компонентов пробы. На одну фотопластинку можно последовательно сфотографировать спектры нескольких проб, размещая их друг под другом. Для идентификации линий в спектре проб его сравнивают с хорошо изученным спектром элемента (чаще всего – железа), длины волн в котором хорошо известны. Спектр железа снимают на ту же пластинку, прямо под спектром пробы, что позволяет легко установить длину волны линии в спектре пробы.

Почернение аналитических линий (*S*) на проявленной фотопластинке измеряют с помощью вспомогательного прибора–микрофотометра:

$$S = \lg \frac{I_0}{I_X}, \qquad (2.10)$$

где I_0 – интенсивность света, прошедшего через незасвеченную зону фотопластинки; I_X – интенсивность света, прошедшего через зону спектральной линии элемента *X*.

Достоинствами фотографической регистрации спектров являются: высокая чувствительность, достаточно широкий спектральный интервал, возможность хранить фотографии спектров и, в случае необходимости, проводить повторные измерения. К числу недостатков фотопластинок следует отнести неравномерность их эмульсии, приводящую к дополнительным погрешностям анализа, а также длительность и трудоемкость обработки фотоматериалов.

Фотоэлектрическая регистрация. Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат *фотоэлементы*, *фотодиоды*, *фотоумножители* – устройства, основанные на применении фотоэффекта и преобразующие световой поток в электрический сигнал (известно, что фототок приблизительно пропорционален интенсивности излучения, вызывающего фотоэффект). Затем электрический сигнал усиливается и поступает на самописец. В *одноканальных спектрометрах* имеется одна выходная щель и один фотоэлемент (фотоумножитель). Чтобы зарегистрировать весь спектр, надо поочередно направлять на выходную щель свет с разными длинами волн. *Многоканальные спектрометры* (квантометры) более удобны в работе. Так, на 24-канальном приборе имеется 24 выходные щели и столько же приемников излучения, что позволяет одновременно измерять излучение 24-х длин волн, соответствующих разным элементам.

В самых современных квантометрах излучение пробы после его разложения в спектр попадает на так называемую *диодную линейку*, на которой последовательно расположены тысячи микроприемников. Ли-

нейка позволяет принимать излучение на участке спектра шириной в десятки и сотни нанометров, при этом регистрируется спектр пробы в целом.

2.5.5. Качественный анализ

Качественный спектральный анализ основан на способности каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр (рис. 2.1).

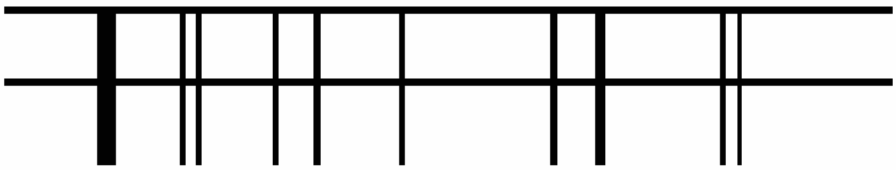


Рис. 2.1 Линейчатый спектр испускания кальция

Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико (например, в спектре железа несколько сотен линий, в спектре урана – более 5000 линий). Для целей качественного анализа используют так называемые *аналитические* (*последние) линии*. Это наиболее интенсивные линии, при разбавлении пробы они исчезают из спектра последними. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристики интенсивности помещены в специальные таблицы или атласы спектральных линий. В ходе качественного анализа в спектре пробы отыскивают линии определяемого компонента по длине волны и интенсивности линии. Для расшифровки спектра и определения длины волны линии пользуются *спектрами сравнения*, чаще всего для этой цели используют спектр железа (см. раздел фотографическая регистрация спектров). Для надежной идентификации элемента необходимо установить в спектре пробы наличие нескольких линий, совпадающих по длине волны и относительной интенсивности с линиями эталонного спектра.

Качественный анализ методом АЭС позволяет определять более 80 элементов. Предел обнаружения составляет от 10^{-2} (Hg, Os, U и др.) до 10^{-5} % (Na, B, Bi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в пробе может означать, что концентрация его в пробе меньше предела обнаружения.

2.5.6. Количественный анализ

Интенсивность излучения в АЭС определяется концентрацией возбужденных атомов в плазме. При термическом равновесии плазмы со-

отношение числа частиц в основном и возбужденном состояниях описывается уравнением Больцмана

$$N_* = N_0 \cdot \frac{g_*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}, \qquad (2.11)$$

где N_0, N_* – общее число атомов в плазме и число возбужденных атомов соответственно; g_0, g_* – статистические веса невозбужденного и возбужденного состояний; E – энергия возбуждения; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Как видно, интенсивность спектральной линии сильно зависит от температуры возбуждения. Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Квант света может поглощаться невозбужденным атомом, это так называемое самопоглощение. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает.

Самопоглощение учитывается в уравнении Ломакина–Шайбе

$$I = aC^b, \qquad (2.12)$$

где I – интенсивность спектральной линии; a – эмпирический коэффициент, который зависит от режима работы источника возбуждения, его стабильности; b – коэффициент самопоглощения.

После логарифмирования уравнения Ломакина – Шайбе получается линейная зависимость, удобная для построения градуировочного графика:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \qquad (2.13)$$

Уравнение (2.13) является основой количественного спектрального анализа.

На практике обычно используют интенсивность не отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам и образующих *гомологическую пару*. Эти линии должны быть близки по длине волны, по абсолютному почернению и одинаково чувствительны к изменениям температуры. Такой прием обеспечивает большую точность спектральных определений, но даже с использованием относительных величин градуировочные графики линейны лишь в узком концентрационном интервале.

Для количественного определения элементов в методе АЭС используют метод градуировочного графика (особый вариант его – метод трех эталонов, когда для построения графика используют три стандартных образца), метод добавок и метод сравнения со стандартом.

2.6. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный спектральный анализ предложен Уолшем в 1955 г. При поглощении кванта света $h\nu$ свободный атом переходит в возбужденное состояние:

$$A + h\nu \rightarrow A^*.$$

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т. е. резонансный переход. Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами, и интенсивность излучения будет уменьшаться. В этом состоит принцип метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Аналитический сигнал связан с числом невозбужденных атомов. Метод ААС является универсальным методом элементного анализа, но здесь измеряется аналитический сигнал только на одной длине волны, поэтому для определения каждого элемента необходим свой источник излучения, т. е. метод является «одноэлементным».

2.6.1. Основные узлы приборов для ААС

Приборы для ААС включают следующие блоки: источник излучения, атомизатор, монохроматор, приемник излучения.

Источником излучения обычно является *лампа с полым катодом*, содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготовлен в виде металлического стаканчика, на котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением. Для определения элементов с низкими температурами плавления используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком.

Пары материала катода попадают при электрическом разряде в плазму. В спектре свечения при температуре около 800 К наблюдаются резонансные частоты этого элемента. Для определения мышьяка, висмута, сурьмы и некоторых других элементов применяются лампы с СВЧ-возбуждением.

Атомизаторы. Анализируемое вещество подается в виде раствора в *пламя* горелки, где при температуре 2000–3000 °С происходит испарение растворителя и атомизация пробы. Горелки имеют специальную

конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5–10 см).

Широкое распространение получили непламенные *электротермические атомизаторы.* Наиболее известна графитовая кювета Львова, которая представляет собой небольшую трубку, нагреваемую электрическим током большой силы. Проба в виде раствора или порошка вносится в отверстие трубки и мгновенно испаряется. Электротермический атомизатор позволяет применять пробы меньшего объема, повысить точность определения и снизить предел обнаружения более, чем на 2–3 порядка.

В качестве **монохроматизаторов** применяют призмы или дифракционные решетки. В качестве **приемников света** используют фотоэлементы или фотоумножители. Фотоэлектрическая регистрация сигнала используется во всех вариантах ААС, независимо от способа атомизации.

В ААС практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

2.6.2. Количественный анализ

Концентрационная зависимость поглощенной световой энергии выражается уравнением

$$A = \lg\left(I \big/ I_0 \right) = klC\,, \qquad (2.14)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока света; I – интенсивность потока света, прошедшего через пламя; величину A можно назвать оптической плотностью; k – коэффициент поглощения; l – толщина поглощаего слоя (пламени) или длина кюветы, см.

Отклонения от линейности вызываются нестабильностью работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения), немонохроматичностью линий испускания источника и т. д. В практике анализа обычно используют метод градуировочного графика и метод добавок.

Методы ААС используются в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов и где не требуется устанавливать полный состав пробы. Методики разработаны более чем для 70 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi и др.). Из технических объектов методом ААС анализируют металлы, сплавы, продукты

гидрометаллургической переработки руд, различные концентраты и т. д. ААС применяют для анализа почв, удобрений, растений, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, парфюмерной и косметической продукции; метод применяют также в клинических и биохимических анализах.

2.7. Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Молекулярный абсорбционный анализ можно классифицировать в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра.

1. ***Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия)***. Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, λ = 180–400 нм.

2. ***Спектроскопия видимой области***. Используется видимая часть спектра с набором длин волн: 400–760 нм.

3. ***Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)***. Для облучения анализируемого вещества используется инфракрасная область спектра.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют **спектрофотометрией**. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают **фотометрический** и **спектрофотометрический** методы. Их сравнительная характеристика приведена в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Фотометрические методы анализа

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра, нм	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
Фотометрия	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая 400–750	Светофильтр	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) в диапазоне длин волн, отвечающем полосе пропускания светофильтра
Спектрофотометрия	Спектрофотометр	УФ и видимая 100–750	Монохроматор или полихроматор	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) при λ = const; электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$

Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. Когда определение проводят в видимой части спектра, часто используют термин **фотоколориметрия** (от лат. color – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами. Если же фотометрическое исследование проводят в ультрафиолетовой, инфракрасной или другой части спектра, кроме видимой, то термин «колориметрия» неприемлем.

2.7.1. Закон Бугера–Ламберта–Бера

Основные положения и законы абсорбции излучения справедливы для всех областей спектра – от рентгеновского до радиоизлучения. Количественно поглощение излучения системой описывается законами Бугера–Ламберта–Бера и аддитивности.

При прохождении излучения через раствор светопоглощающего вещества поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы данного вещества. Понижение интенсивности зависит от концентрации поглощающего вещества и длины пути, проходимого потоком. Эта зависимость выражается законом Бугера–Ламберта–Бера.

Чтобы учесть потери света, прошедшего через раствор, на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель.

При одинаковой толщине слоя в кюветах из одного материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков света, и уменьшение интенсивности будет зависеть от концентрации вещества.

Отношение интенсивностей падающего и выходящего потоков света называют пропусканием, или коэффициентом пропускания:

$$T = \frac{I}{I_0}, \qquad (2.15)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока света; I – интенсивность потока света, прошедшего через раствор.

Пропускание выражают в процентах. Для абсолютно прозрачных растворов $T = 100$ %, для абсолютно непрозрачных $T = 0$.

Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью A

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0}. \qquad (2.16)$$

Для абсолютно прозрачного раствора $A = 0$, для абсолютно непрозрачного – $A \to \infty$.

Уменьшение интенсивности излучения при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon l C}, \tag{2.17}$$

или

$$-\lg T = A = \varepsilon l C, \tag{2.18}$$

где ε – молярный коэффициент поглощения; l – толщина поглощающего слоя, см; C – концентрация раствора, моль/л.

Физический смысл молярного коэффициента поглощения становится ясен, если принять $l = 1$ см, $C = 1$ моль/л, тогда $A = \varepsilon$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора с толщиной слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения – индивидуальная характеристика вещества, он зависит от природы вещества и длины волны и не зависит от концентрации и длины кюветы.

В литературе часто встречаются различные названия и обозначения одних и тех же величин. В табл. 2.3 указаны некоторые термины, используемые наряду с приведенными выше.

Таблица 2.3

Основные величины,
используемые в абсорбционной спектроскопии

Величины и обозначения	Определение	Размерность	Иное название и обозначение
Пропускание T	I/I_0	безразмерна	Прозрачность T
Оптическая плотность A	$-\lg\frac{I}{I_0}$	безразмерна	Поглощение Д, Экстинкция E
Коэффициент поглощения a, k	$\frac{A}{lC}$	зависит от размерности C и l	Коэффициент экстинкции k
Молярный коэффициент поглощения ε	$\frac{A}{lC}$	$\frac{\text{л}}{\text{см}\cdot\text{моль}}$	Молярный коэффициент экстинкции
Толщина слоя (длина кюветы) l	–	см	b, d

Значение ε отражает способность вещества поглощать свет. Эта способность не безгранична и определяется строением молекулы; максимально возможное значение ε составляет $\sim 10^5$ л $\cdot$ см$^{-1}$ $\cdot$ моль$^{-1}$.

Ограничения и условия применимости закона Бугера–Ламберта–Бера

Линейная зависимость между оптической плотностью и толщиной слоя при данной концентрации является общим правилом, из которого нет исключений. Наоборот, с отклонениями от линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией при постоянной толщине слоя приходится сталкиваться довольно часто. Некоторые из этих отклонений носят фундаментальный характер, другие связаны со способом измерения оптической плотности или с состоянием определяемого вещества в растворе.

1. Закон Бера справедлив для разбавленных растворов. При высоких концентрациях (> 0,01моль/л) среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается до такой степени, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц, что, в свою очередь, может изменить способность частиц поглощать излучение данной длины волны.

2. Коэффициент ε в уравнении (4.17) зависит от показателя преломления среды. Увеличение концентрации раствора приводит к значительному изменению показателя преломления n и отклонению от закона Бера (показатели преломления разбавленных растворов и растворителя отличаются несущественно).

3. Закон справедлив для монохроматического излучения. Строго говоря, уравнение (4.17) следует записывать в виде

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C . \qquad (2.19)$$

Индекс λ указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ. Немонохроматичность светового потока связана с несовершенством оптических приборов. Отклонение от закона Бера менее заметно, если длина волны не приходится на часть спектра с резким изменением оптической плотности. На практике измерение A стремятся проводить в максимуме светопоглощения.

4. Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.

5. Пучок света должен быть параллельным.

6. Уравнение (2.18) соблюдается для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы одного сорта, т. е. отсутствует химическое взаимодействие. Если при изменении концентрации будет меняться природа этих частиц вследствие, например, кислотно-основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации и т. д., то зависимость $A = f(C)$ не будет линейной, т. к. молярный коэффициент поглощения вновь образующихся и исходных частиц не будет одинаковым.

Классическим примером является незабуферированный раствор дихромата калия, в котором при разбавлении устанавливается следующее равновесие:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\,HCrO_4^{-} = 2\,H^{+} + 2\,CrO_4^{2-}$$

Молярные коэффициенты дихромата, гидрохромата и хромата довольно сильно различаются. Зависимость оптической плотности от общей концентрации хрома не будет линейной.

Ограничения 1 и 2 являются истинными, остальные называют кажущимися; ограничения (3–5) зависят от условий проведения эксперимента, их связывают с инструментальными причинами. Последнее из ограничений вызвано химическими причинами.

При выполнении закона Бера график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую, проходящую через начало координат (рис. 2.2), а функция $A_\lambda = f(\lambda)$ имеет один и тот же вид независимо от толщины слоя и концентрации раствора, и положение максимума поглощения сохраняется (рис. 2.3).

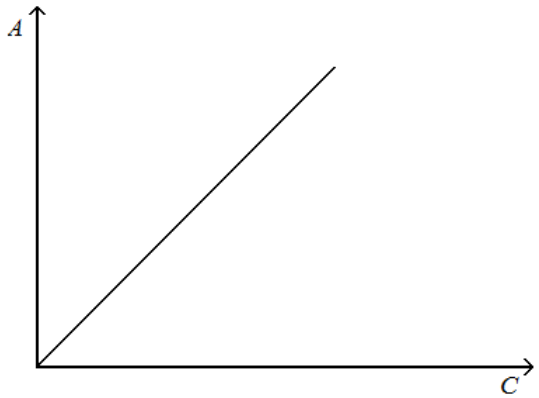


Рис. 2.2. Зависимость оптической плотности вещества от концентрации при соблюдении закона Бера

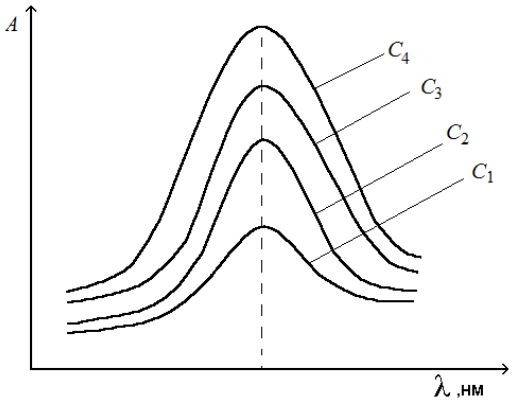


Рис. 2.3. Спектр поглощения вещества при соблюдении закона Бера. $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$

Закон аддитивности

Оптическая плотность – экстенсивное свойство вещества. Поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ, и оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера–Ламберта–Бера и в отсутствие химического взаимодействия между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = A_1 + A_2 + \cdots + A_m, \qquad (2.20)$$

или

$$A_\lambda = l\left(\varepsilon_{\lambda,1}C_1 + \varepsilon_{\lambda,2}C_2 + \cdots + \varepsilon_{\lambda,m}C_m\right). \qquad (2.21)$$

Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

2.7.2. Спектры поглощения

Соотношение между поглощением и частотой излучения часто служит характеристикой химических соединений. Электромагнитное излучение поглощается веществами избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых ($h\nu$) равна энергии возбуждения частицы.

Графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн называется **спектром поглощения**. Способы представления спектра различны в зависимости от величин, откладываемых по осям координат (рис. 2.4).

Количество поглощенной световой энергии выражают величинами T, A, ε. Выбор той или иной величины определяется областью спектра, величиной поглощения, задачами исследования и т. п.

В видимой и УФ-областях спектра обычно используют координаты $A = f(\lambda)$ или $\lg A = f(\lambda)$, $\varepsilon = f(\lambda)$; в ИК-спектроскопии предпочитают представлять спектры в координатах $T = f(\bar{\nu})$.

Основные характеристики спектра. Участок спектра, на котором наблюдается интенсивное поглощение излучения, называют **полосой поглощения**. Наибольший интерес для анализа представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (полос поглощения), их положение по шкале длин волн, высота максимума (значение молярного коэффициента ε в максимуме поглощения), интенсивность полосы поглощения, ширина и форма полосы (рис. 2.5). Ширину полосы поглощения принято характеризовать величиной δ – полуширина полосы поглощения; ее измеряют при $\varepsilon = 1/2\ \varepsilon_{max}$.

Для аналитической практики имеет значение поглощение при определенной длине волны, поэтому при характеристике полос используют значение молярного коэффициента в максимуме поглощения – ε_{max}.

Очевидно, чем выше ε_{max} и меньше ширина полосы, тем выше чувствительность определения данного вещества.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия наблюдает изменения энергетического состояния молекул при поглощении излучения. Из возможных видов движения молекулы – вращения частицы как целого, колебания ядер и возбуждения электронов – особенно большое аналитическое значение имеют два последних.

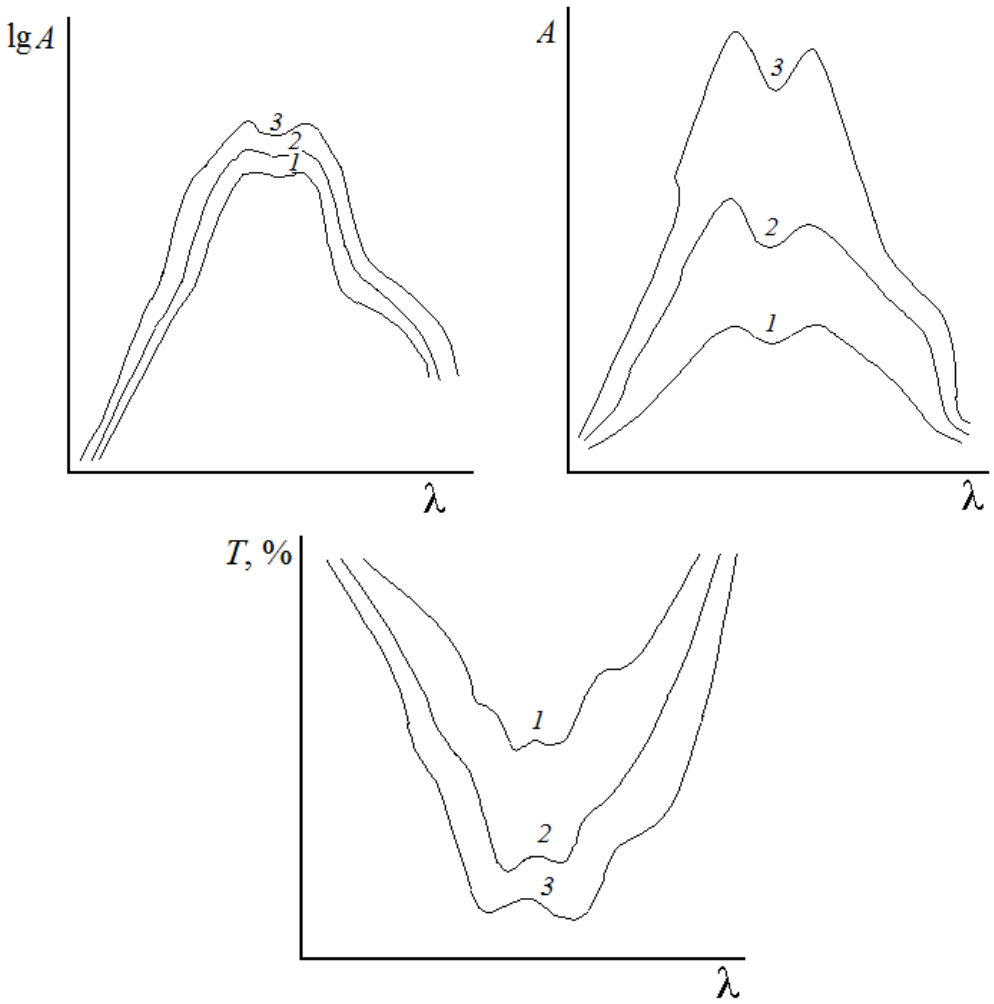


Рис. 2.4. Способы представления спектров поглощения.
$C_1 : C_2 : C_3 = 1 : 2 : 3$

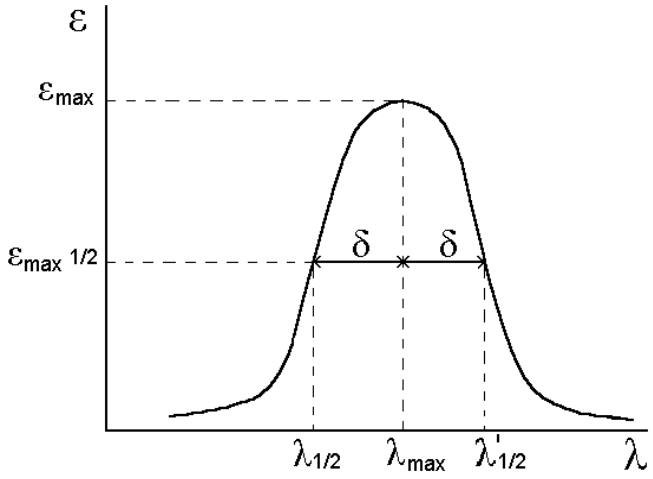


Рис. 2.5. Полоса поглощения

Вращательные спектры

Вращение молекул проявляется у веществ лишь в газообразном состоянии, в конденсированных состояниях (жидком и твердом) вращение затруднено. Вращение молекул газа может вызвать излучение с частотой 10^{11}–10^{13} Гц (волновое число $\bar{\nu}$~10–10^2 см$^{-1}$); энергия квантов в этой области спектра равна 1,2 кДж/моль и меньше (по другим сведениям она составляет 0,01–0,4 кДж/моль). Это значение соизмеримо с энергией теплового движения. Вращательные спектры наблюдают при помощи микроволновой техники (тяжелые молекулы) или методов инфракрасной спектроскопии (более легкие молекулы). Для аналитических целей они имеют небольшое значение, их применяют главным образом для исследования строения молекул.

Колебательные спектры

Спектры, соответствующие колебательным переходам, наблюдают в инфракрасной области ($\bar{\nu} \sim 10^2$–$5 \cdot 10^3$ см$^{-1}$), что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж/моль (согласно другим данным, 0,4–15 кДж/моль), поэтому при обычной температуре энергетическое состояние молекулы характеризуется основным колебательным уровнем. Количество возможных колебаний зависит от числа атомов в молекуле; число наблюдаемых колебаний обусловлено симметрией молекул.

Простые молекулы. В двухатомной молекуле ядра ее атомов совершают малые колебания относительно положения равновесия. Этим колебаниям отвечает дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней. Колебательное движение атомов можно приближенно описать закономерностями классической физики, используя модель гармонического осциллятора. Каждое смещение атомного ядра из равновесного положения приводит к повышению потенциальной энергии молекулы. Потенциальная энергия двухатомной молекулы описывается параболой, вершина r_0 соответствует положению равновесия (рис. 2.6, кривая *1*).

Собственное значение энергии определяется выражением

$$E_{\text{кол}} = \left(V + 1/2\right) h\nu_0, \qquad (2.22)$$

где V – колебательное квантовое число; $V = 0, 1, 2, 3\ldots$

Отметим, что при $V = 0$ (основное состояние) величина энергии $E > 0$ (нулевая колебательная энергия).

Правилами отбора в таких системах разрешены переходы, для которых

$$\Delta\nu = \pm 1. \tag{2.23}$$

Из сравнения уравнений (2.22) и (2.23) видно, что расстояние между соседними энергетическими уровнями гармонического осциллятора постоянно и равно $h\nu_0$. Это означает, что при всех разрешенных переходах будут излучаться или поглощаться кванты энергии только частоты ν_0, и в спектре, таким образом, будет наблюдаться одна полоса с частотой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{M}}, \tag{2.24}$$

где M – приведенная масса, определяемая как

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{2.25}$$

(m_1 и m_2 – массы колеблющихся ядер); K – силовая постоянная. Силовую постоянную связывают с прочностью связи в молекуле.

Реальную молекулу можно представить в виде гармоничного осциллятора только при малых колебаниях Δr. С увеличением амплитуды колебания ангармоничность делается все заметнее. Связи в молекуле не могут растягиваться беспредельно, и после достижения этого предела молекула начинает диссоциировать. Сжатию связи молекула сопротивляется сильнее, чем растяжению.

Кривые потенциальной энергии реальной молекулы имеют более сложный характер (рис. 2.6, кривая *2*). Энергия ангармоничного осциллятора описывается уравнением

$$E_{\text{кол}} = \left(V + 1/2\right)h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}\left(V + 1/2\right)^2, \tag{2.26}$$

где D – энергия диссоциации молекулы.

Для ангармоничного осциллятора разрешенными являются переходы между любыми уровнями, сами энергетические уровни располагаются плотнее при увеличении квантового числа V.

Интенсивность поглощения. Наиболее интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе с $V = 0$ на $V = 1$. Этой полосе соответствует основная (фундаментальная) частота – ν_0. Менее интенсивные полосы дают **обертоны** с частотами $2\nu_0$ и $3\nu_0$, соответствующие переходам с $V = 0$ на $V = 2$ и с $V = 0$ на $V = 3$.

Колебательные спектры способны давать лишь те молекулы, у которых во время колебаний изменяется электрический дипольный мо-

мент (например, HCl, HBr и др., но не H_2, O_2 и т. п.); принято говорить, что интенсивность поглощения является мерой полярности связи.

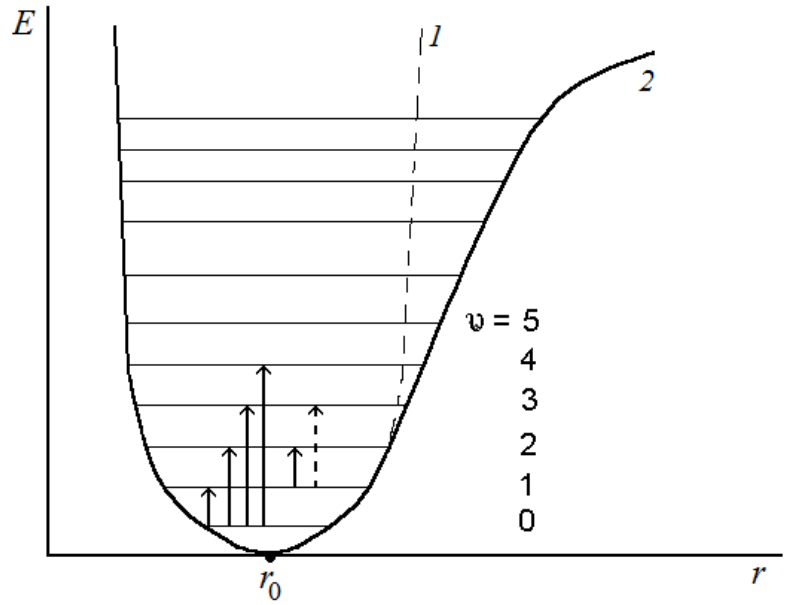


Рис. 2.6. Кривые потенциальной энергии
и уровни энергии двухатомной молекулы

Многоатомные молекулы. Колебания в двухатомной молекуле происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. Молекула, состоящая из N атомов, обладает $3N$ степенями свободы движения. Из них 3 степени свободы приходятся на поступательное движение, остальные $(3N - 3)$ – на вращение и колебание молекулы. Число вращательных и колебательных степеней свободы определяется геометрией молекулы. Линейная молекула имеет $(3N - 5)$ колебательных степеней свободы, нелинейная – $(3N - 6)$.

Число колебательных степеней свободы равно числу нормальных колебаний молекулы. Частоты нормальных колебаний характеризуются положением полос в ИК-спектрах, а амплитуда колебаний определяет интенсивность полос.

Колебания могут происходить или вдоль валентных связей атомов с изменением расстояния между ядрами, или с изменением валентного угла между связями при постоянном межъядерном расстоянии, соответственно **валентные ν** и **деформационные δ** колебания. Для изменения межъядерного расстояния нужна большая энергия, чем для изменения валентного угла, поэтому деформационным колебаниям всегда соответствует более длинноволновая часть спектра, чем валентным колебаниям. Отдельные виды колебаний можно наблюдать только в небольших и простых молекулах. В сложных молекулах валентным колебаниям всегда сопутствуют деформационные, и наоборот.

Типы возможных нормальных колебаний молекулы воды приведены на рис. 2.7.

Некоторые колебания могут быть вырожденными, т. е. их частоты совпадают. В спектре такой молекулы будет проявляться меньше частот, чем $(3N - 5)$ или $(3N - 6)$.

Теоретическое рассмотрение колебательного движения сложных многоатомных молекул отличается значительной сложностью – требуется совместно решить $(3N - 6)$ или более уравнений, включающих массы и силовые постоянные (см. уравнение (2.24)). Поэтому в практическом анализе выводы из инфракрасных спектров делают на основе свойств симметрии молекул и теории групп. С использованием математического аппарата теории групп составлены таблицы, позволяющие определить число и активность колебаний для каждого типа симметрии. Эта информация используется для изучения строения молекул, определения молекулярных констант и т. д.; для решения химико-аналитических задач применяется мало. Для решения таких задач используются так называемые **характеристические частоты**.

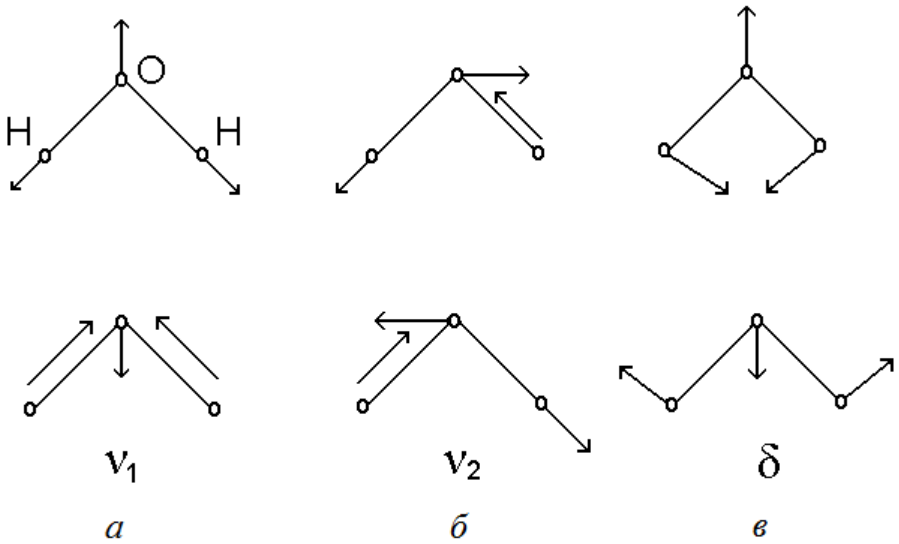


Рис. 2.7. Формы нормальных колебаний молекулы H_2O:
а – симметричные валентные колебания; *б* – антисимметричные валентные колебания; *в* – деформационные колебания

Экспериментально показано, что многочисленные структурные группы, такие как $–CH_3$, $\rangle C{=}C\langle$, $\rangle C = O$ и др., поглощают почти при постоянных длинах волн независимо от молекулы, в которой они содержатся. Соответствующие этому поглощению частоты называют характеристическими (или групповыми). Они служат для определения в молекуле определенных функциональных групп.

Строго локализованные групповые частоты представляют предельный идеальный случай. На практике приходится учитывать влияние ради-

калов – ближнее взаимодействие или влияние окружающей среды (например: агрегатного состояния, растворителя, условий регистрации) – дальнее взаимодействие.

Характеристические частоты сведены в так называемые корреляционные таблицы, которые широко используются в прикладной спектроскопии для определения строения молекул и проведения качественного анализа по ИК-спектрам.

Электронные спектры

Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно в 5000 $см^{-1}$ или около 60 кДж/моль. Дальнейшее увеличение энергии излучения (видимое и ультрафиолетовое) приводит к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, соответствующих электронным переходам между различными энергетическими уровнями в молекуле.

Дискретные энергетические состояния молекулы можно охарактеризовать волновой функцией ψ на основе квантово-механических представлений. При поглощении излучения молекула переходит из основного ψ_0 в возбужденное ψ_1 состояние. Разность энергий двух уровней должна соответствовать условию:

$$E_1 - E_0 = h\nu. \qquad (2.27)$$

Значения волновых функций ψ_0 и ψ_1 в принципе можно рассчитать при помощи метода молекулярных орбиталей или валентных связей.

Электроны в молекуле могут занимать различные орбитали. Различают следующие молекулярные орбитали (МО): σ-связывающая, σ^*-разрыхляющая, n-несвязывающая, π-связывающая, π^*-разрыхляющая.

Сигма-связи встречаются преимущественно в молекулах с одинарными связями, π-связи – в молекулах с двойными и тройными связями; примерами типичных веществ с n-орбиталями являются спирты, органические сульфиды и др., т. е. органические соединения с гетероатомами – N, O, S, галогенами.

Схема относительного расположения энергетических уровней, соответствующих разным МО, показана на рис. 2.8.

Различные электронные переходы требуют неодинаковой энергии, поэтому полосы поглощения располагаются при разных длинах волн.

Наибольшей энергии требует σ-σ^* – переход, связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в далекой ультрафиолетовой области ($\lambda \leq 200$ нм, $E \geq 600$ кДж/моль). Такие переходы характерны, например, для насыщенных углеводородов. Получить спектр в этой области непросто, поскольку здесь поглощают

компоненты атмосферы; по этой причине поглощение одинарной связью не имеет большого значения в аналитической практике.

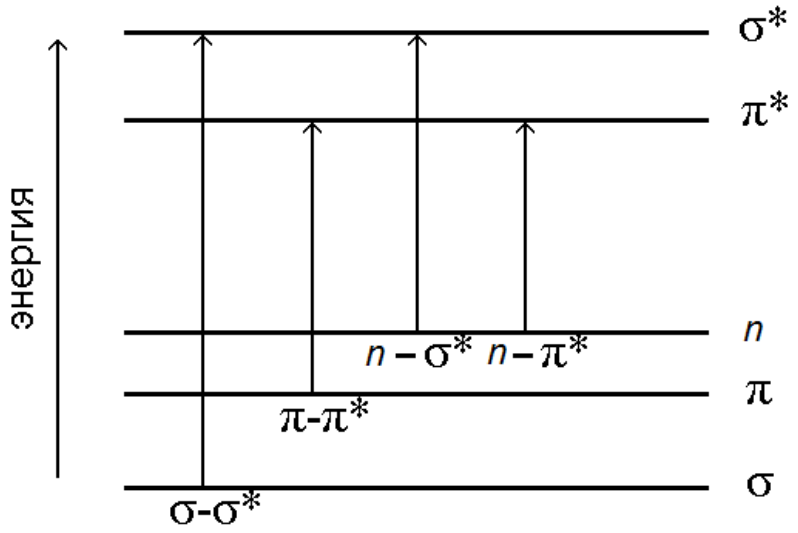


Рис. 2.8. Схема электронных уровней
и энергия возможных электронных переходов

Переход n-σ* связан уже с меньшими затратами энергии; полосы, связанные с этим переходом, расположены в обычном ультрафиолете ($\lambda \sim$ 200–300 нм). Еще меньшая энергия требуется для перехода на разрыхляющие π*-орбитали. Переходы n-π* и π-π* встречаются в молекулах соединений с сопряженными связями и молекулах ароматических соединений. Такие функциональные группы, как ⟩C=O, ⟩C=C⟨, –N=N–, –N=O, ⟩C=S, –C≡N, –C≡C– и многие другие, всегда являются причиной поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Их называют хромофорными группами.

Этим же переходом n-π* можно объяснить, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} (переход с несвязывающей орбитали кислорода). Поскольку каждое вещество характеризуется своей системой энергетических уровней, то и спектры веществ различаются как по числу полос, так и по их положению на шкале длин волн.

Интенсивность поглощения. Интенсивность поглощения отражает значение молярного коэффициента в максимуме поглощения – ε_{max}.

Существуют правила отбора (запрета), позволяющие заранее определить, какие из переходов не должны проявляться или должны быть неинтенсивными в спектрах.

1. Запрещены переходы между энергетическими состояниями, характеризующимися различным спином (мультиплетностью). Наиболее

интенсивные полосы ($\varepsilon_{max} \sim 10^3$–$10^4$) следует относить к синглетным переходам (переходам без изменения спина). Основное состояние почти всех органических соединений – синглетное, и вероятность изменения спина при возбуждении электронов очень мала.

2. Запрещены переходы между электронными состояниями с одинаковой симметрией распределения заряда.

Однако вследствие воздействия колебаний ядер распределение электронов в основном и возбужденном состояниях может меняться. Это приводит к осуществлению слаборазрешенных переходов. Интенсивность полос поглощения, соответствующих запрещенным по симметрии переходам, мала.

Данные о длине волны и интенсивности поглощения в максимуме могут служить лишь приблизительным критерием при идентификации вещества, причем на положение максимума влияют введение в молекулу заместителя, структурные особенности соединения, изменение внешних условий, например замена растворителя. Если полоса смещается в сторону более длинных волн, говорят о батохромном сдвиге или углублении окраски; если полоса смещается в сторону коротких волн, эффект называют гипсохромным сдвигом.

Тонкая структура электронных спектров. Энергия, необходимая для возбуждения электронов, велика по сравнению с энергией возбуждения колебательного (и вращательного) движения атомов. Поэтому каждый электронный переход сопровождается колебательным переходом (в газовой фазе могут стать заметными и вращательные переходы).

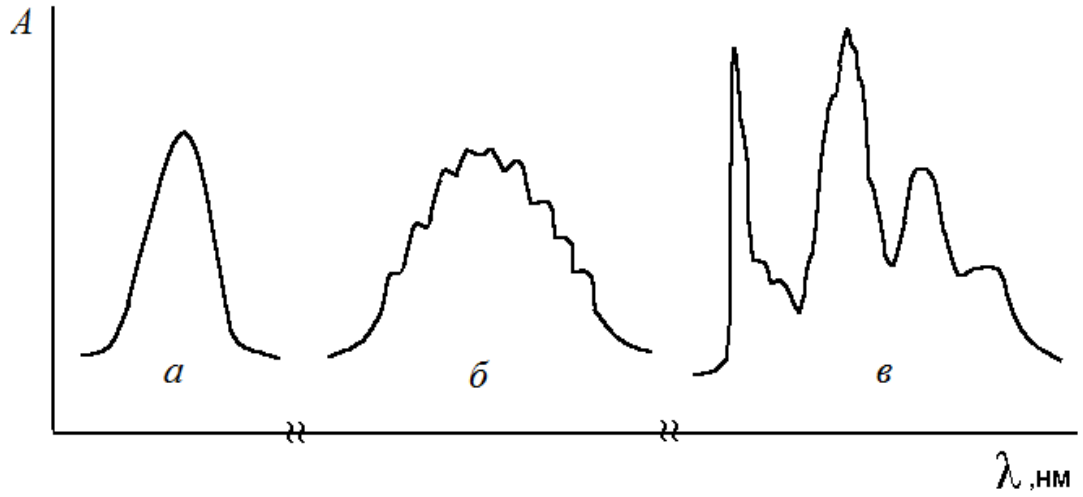


Рис. 2.9. Электронные спектры веществ:
а – гладкий контур, колебательная структура не проявляется;
б – на контуре полосы видны следы колебательной структуры;
в – спектр поглощения паров антрацена с четкой колебательной структурой

Наложение колебательных, а иногда и вращательных переходов приводит к существенному уширению полос в электронных спектрах, т. к. колебательная структура не всегда разрешается (рис. 2.9).

В зависимости от состава молекул и условий измерения спектров (газовая или конденсированная фаза, тип растворителя, температура) полосы в электронных спектрах могут быть гладкими или характеризоваться лучше или хуже выраженной колебательной и вращательной структурами (рис. 2.9); например, с увеличением полярности растворителя колебательная структура полос размывается.

Ширина полос резко увеличивается при переходе к конденсированному состоянию вещества вследствие сильного влияния соседних молекул.

2.7.3. Аппаратурное оформление абсорбционной спектроскопии

Блок-схема прибора

При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов абсорбционной спектроскопии в каждом из них имеется несколько основных узлов (рис. 2.10).

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, призм и зеркал, для создания параллельного пучка света, а также систему для уравнивания световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т. д.).

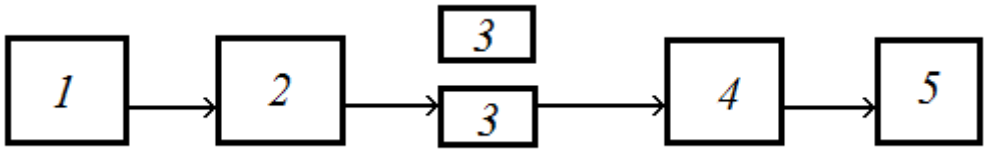


Рис. 2.10. Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения:
1 – источник излучения; *2* – монохроматор;
3 – кюветы с исследуемым раствором и растворителем; *4* – приемник излучения;
5 – измерительное или регистрирующее устройство

Монохроматическое излучение, выделенное из полихроматического, проходит через пробу. Соотношение интенсивностей падающего и прошедшего через кювету потоков излучения измеряется приемником излучения. Прибор может быть выполнен в двухлучевом варианте, когда поток излучения одновременно проходит через кюветы с исследуемым раствором и растворителем (или специально подобранным раствором сравнения); часто приборы выполняют по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором.

Источники излучения

Все используемые в оптической спектроскопии источники излучения являются излучателями непрерывного спектра: это вольфрамовые лампы накаливания, газонаполненные лампы (водородная, ртутная), штифт Нернста и глобар.

В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль дает свет в широком спектральном интервале, однако стекло пропускает свет с длинами волн 350–1000 нм, т. е. ближний ультрафиолет, видимый свет и излучение ближней ИК-области. В водородной (дейтериевой, ксеноновой) лампе происходит свечение газа при разряде; возникает сплошное излучение в области 200–350 нм.

Штифт Нернста представляет собой столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов. При накаливании путем пропускания электрического тока он дает ИК-излучение в области 1,6–2,0 или 5,6–6,0 мкм. Глобар – штифт из карборунда SiC; дает излучение в интервале 2–16 мкм также при пропускании электрического тока.

Монохроматизация излучения

Работа с узкой полосой излучения обладает следующими преимуществами:

1) возрастает вероятность подчинения поглощающей системы закону Бера;

2) увеличивается селективность, поскольку вещества, поглощающие в других областях спектра, мешают в меньшей степени;

3) если при выбранной длине волны поглощение велико, то при очень малом изменении концентрации наблюдается значительное изменение оптической плотности, что обусловливает высокую чувствительность.

Устройства для выделения части излучения основаны на использовании различных оптических явлений: интерференции, дифракции, поглощении света, дисперсии. Выделить абсолютно монохроматическое излучение невозможно, на практике получают более или менее узкий интервал длин волн; этого достигают бездисперсионными (светофильтры) и дисперсионными (монохроматоры) способами.

Важнейшими характеристиками этих устройств являются:

1) полоса пропускания – интервал длин волн, выходящих из монохроматора или светофильтра; ее характеризуют полушириной максимума пропускания;

2) разрешение – способность разделять соседние участки спектра, выражается отношением исследуемой длины волны λ к наименьшей разнице $\Delta\lambda$ между этой и соседней волнами, которые можно различить;

3) светосила – способность пропускать излучение, в наиболее совершенных приборах она близка к 100 %;

4) дисперсия (для монохроматоров) – способность разлагать излучение в спектр. Для ее характеристики используют линейную дисперсию $\Delta X/\Delta\lambda$ (где ΔX – расстояние между двумя линиями в спектре, $\Delta\lambda$ – разность их длин волн) или обратную величину $\Delta\lambda/\Delta X$. Дисперсия зависит от материала призмы и конструкции монохроматора.

Светофильтры обычно используются в видимой части спектра, они бывают нескольких типов.

Абсорбционные светофильтры представляют собой цветные стекла или стеклянные пластинки, между которыми помещен краситель, суспендированный в желатине. Первые обычно более термически устойчивы. Абсорбционные светофильтры пропускают излучение ограниченного интервала длин волн и поглощают излучение всех остальных, они характеризуются небольшой прозрачностью (T = 0,1) и довольно широкой полосой пропускания (30 нм и более).

Характеристики **интерференционных светофильтров** значительно лучше. Светофильтр состоит из двух тончайших полупрозрачных слоев серебра, между которыми находится слой диэлектрика. В результате интерференции света из светофильтра будут выходить лучи с длиной волны, равной удвоенной толщине диэлектрического слоя. Прозрачность интерференционных светофильтров составляет T = 0,3–0,8; эффективная ширина пропускания обычно не превышает 5–10 нм. Для еще большего сужения полос пропускания пользуются системой двух последовательных интерференционных светофильтров.

При маркировке светофильтров указывают длину волны в максимуме пропускания и ширину полосы пропускания.

Монохроматор – это устройство, разлагающее излучение на составляющие его волны разной длины. Все монохроматоры состоят из диспергирующего устройства и связанной с ним системы линз, зеркал, входных и выходных щелей. Диспергирующими элементами служат призмы и дифракционные решетки.

В **призменном монохроматоре** излучение проходит через входящую щель, сводится линзой в параллельный пучок и затем попадает под углом на поверхность призмы. На обеих гранях призмы происходит преломление (фиолетовый свет преломляется больше всего, красный свет – меньше всего); разложенное излучение фокусируется на слегка изогнутой поверхности, на которой расположена выходная щель. Поворотом призмы можно направить в эту щель излучение с требуемой длиной волны.

В видимой части спектра в качестве материала для призм используют стекло, в ультрафиолетовой – кварц из-за поглощения стеклом

УФ-излучения. В инфракрасной спектроскопии используют призмы из Li F, NaCl, KBr и других галогенидов щелочных металлов (пробу помещают перед монохроматором, что уменьшает рассеянное излучение). Эти же материалы используют для изготовления кювет. Кюветы для измерений в ультрафиолетовой и видимой областях спектра полностью изготовлены из кварца или стекла; кюветы, используемые для измерений в инфракрасной области, имеют оконца из монокристаллов галогенидов щелочных металлов.

Дифракционные решетки изготавливают нанесением параллельных штрихов на стекло или другой прозрачный материал (до 6000 штрихов на 1 см). При освещении дифракционной решетки потоком излучения, прошедшим через входную щель, каждый штрих становится источником излучения. В результате интерференции многочисленных потоков излучение разлагается в спектр. Ширина полосы пропускания монохроматоров достигает 1,5 нм.

Приемники излучения

В качестве приемников излучения в абсорбционных приборах используют в основном **фотоэлементы**. Приемник излучения должен реагировать на излучение в широком диапазоне длин волн. Кроме того, он должен быть чувствительным к излучению небольшой интенсивности, быстро откликаться на излучение, давать электрический сигнал, который легко умножить и иметь относительно низкий уровень фона.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы с внешним фотоэффектом: сурьмяно-цезиевый (180–650 нм) и кислородно-цезиевый (600–1100 нм).

Фотоэлементы для работы в УФ-области должны иметь оконца из кварца или кремния.

При измерении излучения с низкой интенсивностью используют **фотоумножители**.

ИК-излучение, как правило, обнаруживают по повышению температуры зачерненного материала (Pt, Sb и др.), помещенного на пути потока. Один из методов заключается в использовании термопары или термоэлемента, состоящего из нескольких термопар. При этом измеряют термоЭДС, возникающую на стыке разных металлов.

Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании.

Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т. д., в которых используют различные комбинации источников излучения, монохроматоров и приемников излучения.

2.7.4. Качественный анализ

Абсорбционная спектроскопия может служить одним из методов качественного анализа. Для проведения структурного анализа нужно иметь индивидуальное соединение, т. к. в большинстве случаев спектроскопическими методами нельзя отличить смесь веществ от чистого соединения. Индивидуальность исследуемого образца гарантируется подходящими методами разделения, особенно газовой хроматографией. Наиболее сильные полосы поглощения в регистрируемом спектре должны быть выписаны полностью. Расшифровка спектров осуществляется тем легче и однозначнее, чем больше имеется информации об анализируемом образце уже из постановки задачи (молекулярная масса, данные элементного анализа, растворимость, схема синтеза и др.).

Инфракрасная спектроскопия

Наибольший интерес с точки зрения качественного анализа представляют колебательные (вернее, колебательно-вращательные) спектры. ИК-спектры поглощения даже относительно простых соединений состоят из огромного числа сбивающих с толку острых максимумов и минимумов. Однако именно это множество пиков и обусловливает специфичность спектров, их нередко называют «отпечатками пальцев», имея в виду неповторимость ИК-спектра соединения; только оптические изомеры дают одинаковые спектры.

В инфракрасной области спектра наблюдают сигналы, соответствующие отдельным функциональным группам. Обнаружение отдельных функциональных групп производят по их характеристическим частотам. Пики, используемые для идентификации определенных функциональных групп, расположены в ближней ИК-области (ниже примерно 7,5 мкм или 1300 $см^{-1}$); положение максимумов в этой области практически не зависит от углеродного скелета, с которым связана группа.

Ориентировочно выделяют четыре области спектра:

1) 2,7–4,0 мкм – валентные колебания с участием атомов водорода (O – H, C – H, N – H, S – H);

2) 4,0–5,0 мкм – тройные валентные связи (C ≡ C, C ≡ N и C = C = C);

3) 5,0–4 мкм – двойные валентные связи (C = C, C = O, C =N) и группы – $\underset{\underset{\text{OH}}{|}}{\text{C}}$ = O , – $\underset{\underset{\text{OR}}{|}}{\text{C}}$ = O , – $\underset{\underset{\text{NH}_2}{|}}{\text{C}}$ = O;

4) 6,0–15 мкм – одинарные валентные связи (C–H, N–H), группы $–CH_3$ –, $–CH_2–$, $–NH_2$, группы с тяжелыми атомами и PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-.

Для сложных молекул (которые в основном исследуют) применяют эмпирическую корреляцию спектра со структурой. Наиболее известна схема, составленная Колтупом (карта Колтупа). Эту схему можно использовать для получения первых ориентировочных данных. Для более надежной интерпретации спектра требуются тренировка и опыт. При расшифровке спектров необходимо учитывать следующие моменты:

а) отсутствие характеристической полосы поглощения является более надежным доказательством отсутствия структурной группы, чем доказательство ее наличия на основании появления полосы поглощения;

б) не все полосы в спектре можно интерпретировать;

в) выводы, получаемые из спектров, часто остаются более или менее обоснованными предположениями.

Для структурного анализа часто рекомендуют следующую схему:

1) определение класса соединения (для алифатических соединений частота валентных колебаний С-Н связей < 3000 $см^{-1}$, для ненасыщенных – > 3000 $см^{-1}$, для ароматических соединений полосы наблюдаются в области 1500–1600 $см^{-1}$);

2) обнаружение функциональных групп (–OH, $–NH_2$, ⟩NH, –CN, ⟩C = O) целесообразно начинать с области высоких частот;

3) установление типа заместителей в ароматических соединениях, положения и характера двойных связей, влияния стерических факторов.

Полученная таким образом информация в большинстве случаев достаточна для выбора некоторых возможных вариантов. Если идентификация функциональных групп в молекуле не позволяет идентифицировать само соединение, тогда сравнивают полные спектры определяемого и стандартного соединений. Для этой цели существуют атласы спектров.

Инфракрасная спектроскопия с успехом используется и в анализе неорганических веществ. Известно, например, что характеристическая частота CO_3^{2-} составляет 1450 $см^{-1}$, SO_4^{2-} – 1130 $см^{-1}$, NO_3^- – 1380 $см^{-1}$ и т. д. В связи с этим из ИК-спектров минералов получают весьма ценную информацию о химическом составе.

Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях

Электронные спектры поглощения для целей качественного анализа используются значительно реже, чем колебательные, т. к. полосы поглощения имеют тенденцию к уширению, что скрывает их тонкую структуру. Спектры в ультрафиолетовой и видимой областях характер-

ны для более или менее больших структурных элементов в молекуле. Спектры больших, сходных по структуре молекул различаются очень незначительно. Обычно они представлены отдельными широкими полосами поглощения, которые часто накладываются одна на другую и перекрываются.

Соединения, содержащие хромофорные группы, обладают характерными полосами поглощения. Спектральные исследования в этой области часто дают полезную качественную информацию о наличии или отсутствии некоторых функциональных групп, таких как карбонил, ароматическое кольцо, нитрогруппа или сопряженная двойная связь. Например, появление сильной полосы между 220 и 300 нм может быть вызвано сопряжением двух или большего числа систем; полоса средней интенсивности, часто структурированная, указывает на наличие бензольных колец; слабая бесструктурная полоса при 280 нм позволяет предположить, что это альдегид или кетон (если исключены загрязнения). Следует иметь в виду, что идентификация надежна, если хромофоры в молекуле изолированы. В присутствии ауксохромов (атомы или группы атомов, например галогениды, гидроксиды и др., которые сами не участвуют в электронных переходах, но влияют на поглощение хромофоров) и цепей сопряжения идентификация затрудняется.

2.7.5. Количественный анализ

Абсорбционная спектроскопия, особенно в видимой и УФ-областях – один из наиболее распространенных методов количественного анализа. Фотометрические методы используют для определения веществ с собственным поглощением (органические вещества с хромофорными группами, переходные металлы и некоторые другие вещества, которые обладают характерным поглощением, например: нитрат-ионы, оксиды азота, элементные галогены, озон), а также для определения непоглощающих веществ. Большое число реагентов взаимодействует с непоглощающими веществами, образуя продукты с интенсивным поглощением в УФ- и видимой областях.

Реакции в фотометрическом анализе

В фотометрическом анализе количество вещества определяется по интенсивности окраски или светопоглощению окрашенных соединений. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения, не поглощенного этим раствором. Другими словами, цвет, который мы видим, является дополнительным к цвету поглощенного света. Например, раствор, поглощающий излучение в синей части спектра (~475 нм), окрашен в желтый цвет, т. е. синий цвет является дополнительным.

При определении неорганических компонентов для получения окрашенных соединений чаще всего используют реакции образования (иногда – разрушения) комплексных соединений; значительно реже применяются реакции окисления-восстановления. Для фотометрического определения органических компонентов чаще всего используют реакции синтеза окрашенных соединений.

Основные требования к реакциям сводятся к следующему: избирательное действие реагента, высокая скорость реакции, большое значение константы равновесия, постоянство состава и устойчивость окрашенных соединений во время проведения анализа. Важное значение в связи с этим имеет pH среды.

Основные этапы количественного анализа в фотометрии

Прежде чем приступить к выполнению фотометрического определения, необходимо выбрать условия анализа. Можно рекомендовать следующую схему:

1. Выбор фотометрической формы вещества и проведение химических реакций для получения окрашенного соединения.
2. Установление области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения:

а) приготовление серии стандартных растворов исследуемого вещества ($C_{ст}$) и раствора сравнения;

б) выбор оптимальной аналитической длины волны; в отсутствие поглощающих примесей это, как правило, максимум поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор останавливают на более интенсивной. При наличии в растворе нескольких светопоглощающих веществ выбор аналитической длины волны сложнее. Он будет рассмотрен отдельно;

в) измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика $A = f(C_{ст})$.

3. Измерение оптической плотности исследуемого раствора (A_x).
4. Расчет концентрации вещества в анализируемой пробе (C_x).

Метрологические характеристики метода

Чувствительность. Характеризуется углом наклона градуировочного графика. Тангенс угла наклона равен молярному коэффициенту поглощения. Чем больше значение ε вещества, тем чувствительнее его определение. Если принять минимальное значение оптической плотности, измеренное с необходимой точностью, $A_{min} = 0{,}01$, можно рассчитать минимально определяемую концентрацию:

$$C_{\min} = \frac{0{,}01}{\varepsilon l}. \qquad (2.28)$$

При величинах $\varepsilon \sim 10^5$ чувствительность определения может составлять 10^{-7}–10^{-6} моль/л.

Воспроизводимость. Для получения воспроизводимых результатов необходимо учитывать погрешности при измерении оптической плотности. Измерительное устройство фотометрического прибора обычно имеет постоянную по всей шкале погрешность измерения ΔT в величине пропускания T, погрешность измерения величины A не будет одинакова, т. к. $A = -\lg T$.

Относительная погрешность определения концентрации $\Delta C/C$ имеет минимальное значение при $T = 0{,}37$ или оптической плотности $A = 0{,}435$. Для измерения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной, нужно проводить измерение A в интервале 0,1–1,0. Для снижения случайной погрешности измерения в области больших и малых значений A существуют специальные приемы, один из них – дифференциальный метод анализа.

Правильность. Систематические погрешности в фотометрии могут возникнуть в связи с отклонениями от закона Бера, в связи с немонохроматичностью светового потока и химическими взаимодействиями в измеряемой системе, а также при наличии примесей, которые поглощают свет в данной области спектра. Для снижения систематической ошибки существуют специальные приемы, как, например, приготовление раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого.

Точность фотометрических методов зависит от индивидуальных особенностей фотометрической реакции, характеристик применяемого прибора и других факторов. Обычная относительная погрешность фотометрических методов составляет 1–2 %.

2.7.6. Определение концентрации одного светопоглощающего вещества

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого соединений. Для анализа вещества этим способом готовят раствор исследуемого вещества и два-три стандартных раствора, затем измеряют оптические плотности этих растворов в одинаковых условиях (длина волны, толщина поглощающего слоя). Погрешность определения будет меньше, если оптические плотности исследуемого и стандартного растворов будут иметь близкие значения. Для этого вначале фотометрируют исследуемый раствор, а затем подбирают нужную концентрацию

стандартного раствора. Согласно закону Бера, оптические плотности исследуемого и стандартного растворов равны:

$$A_x = \varepsilon l C_x ; \tag{2.29}$$

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon l C_{\text{ст}} . \tag{2.30}$$

Разделив уравнение (4.28) на (4.29), получим

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}} . \tag{2.31}$$

Метод сравнения используется для единичных анализов и требует обязательного соблюдения закона Бера.

Метод молярного коэффициента поглощения. При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов $A_{\text{ст}}$, для каждого стандартного раствора рассчитывают молярный коэффициент поглощения

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{ст}}}{l C_{\text{ст}}} \tag{2.32}$$

и полученное значение ε усредняют. Поскольку молярный коэффициент светопоглощения не зависит от толщины поглощающего слоя, измерения можно проводить в кюветах разной длины. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и рассчитывают концентрацию

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon l} . \tag{2.33}$$

Метод требует обязательного соблюдения закона Бера хотя бы в области исследуемых концентраций; используется довольно редко.

Метод градуировочного графика. В этом случае готовят серию стандартных растворов различной концентрации и измеряют оптическую плотность в одинаковых условиях. Для повышения точности определения число точек на графике должно быть не меньше трех-четырех. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по графику находят соответствующее ей значение концентрации C_x (рис. 2.11).

Интервал концентраций стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала примерно середине этого интервала.

Метод является наиболее распространенным в фотометрии. Основные ограничения метода связаны с трудоемким процессом приготовления эталонных растворов и необходимостью учитывать влияние посто-

ронних компонентов в исследуемом растворе. Чаще всего метод применяется для проведения серийных анализов.

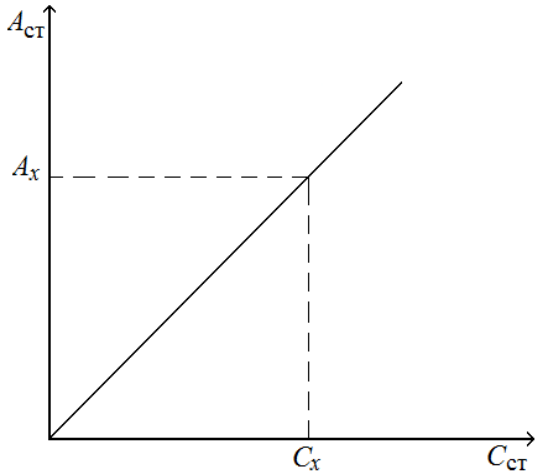


Рис. 2.11. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации вещества в растворе

Метод добавок. Этот метод применяют для анализа сложных растворов, т. к. он позволяет автоматически учитывать влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора с неизвестной концентрацией

$$A_x = \varepsilon l C_x , \tag{2.34}$$

затем в анализируемый раствор добавляют известное количество стандартного раствора определяемого компонента ($C_{ст}$) и измеряют оптическую плотность

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (C_x + C_{ст}) , \tag{2.35}$$

откуда

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} . \tag{2.36}$$

Для повышения точности добавку стандартного раствора определяемого компонента делают дважды и полученный результат усредняют.

Концентрацию анализируемого вещества в методе добавок можно найти графическим путем (рис. 2.12).

Уравнение (2.36) показывает, что если строить график $A_{x+ст}$ как функции $C_{ст}$, то получится прямая, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, равный – C_x. Действительно, при $A_{x+ст} = 0$ из уравнения (2.36) следует, что – $C_{ст} = C_x$.

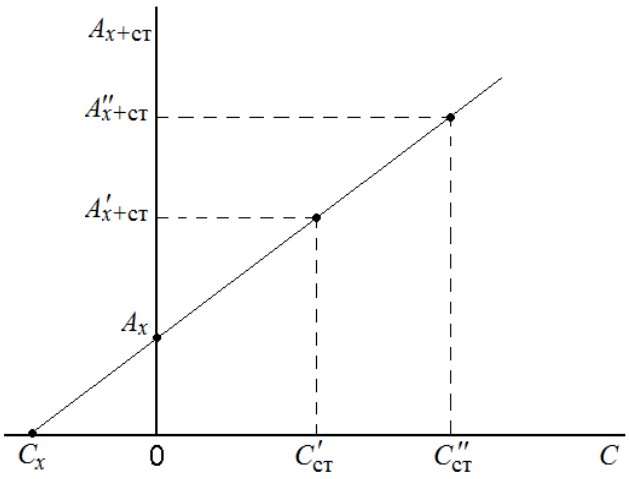


Рис. 2.12. Градуировочный график
для определения концентрации вещества по методу добавок

Метод дифференциальной фотометрии. В этом методе оптические плотности исследуемого и стандартных растворов измеряют не по отношению к растворителю или раствору сравнения с нулевым поглощением, а, в отличие от прямых спектрофотометрических методов, по отношению к раствору с известной концентрацией определяемого вещества C_0.

В зависимости от способов измерения относительной оптической плотности различают несколько вариантов метода.

Метод высокого поглощения – концентрация раствора сравнения меньше концентрации исследуемого раствора $(C_0 < C_x)$. Готовят серию стандартных растворов с концентрациями $C_1, C_2, ..., C_n$ и фотометрируют стандартные и исследуемый растворы по отношению к раствору сравнения с концентрацией C_0. Значения относительной оптической плотности A' представляют собой разность оптических плотностей исследуемого (стандартных) раствора и раствора сравнения:

$$A'_x = A_x - A_0 = \varepsilon l\left(C_x - C_0\right); \tag{2.37}$$

$$A'_{ст} = A_{ст} - A_0 = \varepsilon l\left(C_{ст} - C_0\right). \tag{2.38}$$

Концентрацию исследуемого раствора определяют расчетным способом или по градуировочному графику. Отличие градуировочного графика от обычного (рис. 2.11) в том, что за начало отсчета принимают концентрацию раствора сравнения C_0.

При расчетном способе находят значение C_x из уравнений (2.37) и (2.38):

$$C_x = C_0 + A'_x \cdot \frac{(C_{ст} - C_0)}{A'_{ст}}, \quad (2.39)$$

или

$$C_x = C_0 + F \cdot A'_x, \quad (2.40)$$

где

$$F = \frac{(C_{ст} - C_0)}{A'_{ст}}; \quad (2.41)$$

F называют фактором пересчета. В одной серии измерений F является постоянной величиной.

Метод рекомендуется использовать в тех случаях, когда оптическая плотность растворов больше единицы.

Метод низкого поглощения. Концентрация раствора сравнения больше концентрации исследуемого раствора ($C_0 > C_x$). В этом случае применяют обратный порядок измерения: анализируемый и стандартные растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность изначального раствора сравнения. В этом случае:

$$A'_x = A_0 - A_x; \quad (2.42)$$

$$A'_{ст} = A_0 - A_{ст}. \quad (2.43)$$

Концентрацию C_x рассчитывают по формуле

$$C_x = C_0 - F \cdot A'_x, \quad (2.44)$$

где

$$F = \frac{(C_0 - C_{ст})}{A'_{ст}}. \quad (2.45)$$

Метод низкого поглощения применяют чаще всего к растворам с оптической плотностью $A < 0{,}1$.

Метод двухстороннего дифференцирования (метод предельной точности) сочетает в себе оба метода с прямым и обратным порядком измерения оптической плотности растворов.

При работе этим методом готовят несколько стандартных растворов с концентрациями, меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями, большими, чем в растворе сравнения.

Если $C > C_0$, используют прямой порядок измерения, если $C < C_0$ – обратный, и значения относительных оптических плотностей берут со знаком минус. Градуировочный график при этом не проходит через начало координат, а пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации раствора сравнения C_0 (рис. 2.13).

Концентрацию исследуемого раствора можно определить и расчетным путем:

$$C_x = C_0 + F \cdot A'_x . \qquad (2.46)$$

Как видно, при концентрации раствора сравнения $C_0 = 0$ дифференциальный метод превращается в метод прямой фотометрии.

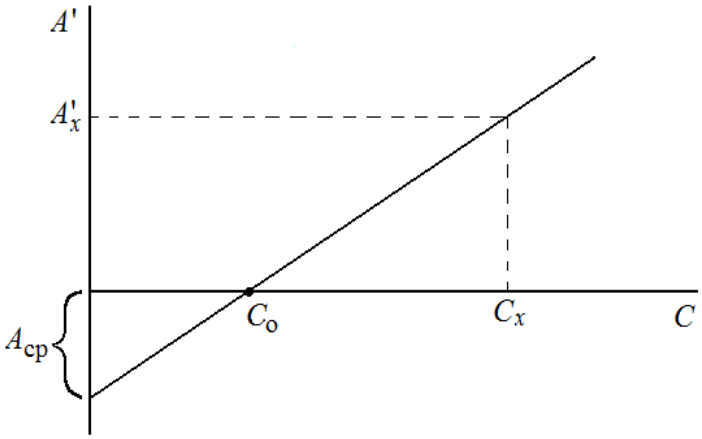


Рис. 2.13. Градуировочный график
в методе двухсторонней дифференциальной фотометрии

Дифференциальные методы анализа применяют для определения больших количеств веществ, для устранения мешающего влияния посторонних примесей и исключения поглощения реактивов. Этот метод применяют еще и в тех случаях, когда из-за большой концентрации нарушается закон Бугера–Ламберта–Бера или когда значение оптической плотности выходит за границы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора нежелательно. Точность определения при использовании дифференциального метода повышается.

2.7.7. Определение смеси светопоглощающих веществ

Спектрофотометрический метод в принципе позволяет определить несколько светопоглощающих веществ в одном растворе без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности.

Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа используют один из методов, основанных на законе аддитивности. Например, для смеси веществ *A* и *B* можно записать:

$$A_{\lambda_1} = l\left(\varepsilon_{A\lambda_1} C_A + \varepsilon_{B\lambda_1} C_B\right); \tag{2.47}$$

$$A_{\lambda_2} = l\left(\varepsilon_{A\lambda_2} C_A + \varepsilon_{B\lambda_2} C_B\right). \tag{2.48}$$

Решение этой системы уравнений при $l = 1$ см дает:

$$C_A = \frac{A_{\lambda_1} \cdot \varepsilon_{B\lambda_2} - A_{\lambda_2} \cdot \varepsilon_{B\lambda_1}}{\varepsilon_{A\lambda_1} \cdot \varepsilon_{B\lambda_2} - \varepsilon_{A\lambda_2} \cdot \varepsilon_{B\lambda_1}}; \tag{2.49}$$

$$C_B = \frac{A_{\lambda_2} \cdot \varepsilon_{B\lambda_1} - A_{\lambda_1} \cdot \varepsilon_{B\lambda_2}}{\varepsilon_{A\lambda_1} \cdot \varepsilon_{B\lambda_2} - \varepsilon_{A\lambda_2} \cdot \varepsilon_{B\lambda_1}}. \tag{2.50}$$

Длины волн, при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения веществ *A* и *B*. Для этого находят области максимального поглощения одного компонента при минимальном поглощении другого. Молярные коэффициенты светопоглощения определяют заранее, поэтому анализ сводится к измерению оптической плотности при двух длинах волн.

Если число компонентов в смеси больше, чем два, число слагаемых в уравнениях типа (2.47) увеличивается пропорционально числу компонентов и соответственно возрастает число уравнений. Необходимое требование – подчинение компонентов системы законам Бера и аддитивности. Так, для *n* компонентов будет записана система из *n* уравнений, значения оптических плотностей должны быть измерены при *n* длинах волн. Такие системы уравнений решают с использованием вычислительной техники. Погрешность результата измерений с увеличением числа компонентов повышается.

2.7.8. Количественный анализ по инфракрасным спектрам

ИК-излучение подчиняется законам светопоглощения, что можно использовать для количественного определения веществ; обычно применяют метод градуировочного графика. Существенно затрудняется применение метода молярного коэффициента поглощения в ИК-спектроскопии тем, что из-за рассеяния, сплошного поглощения и других эффектов часто бывает невозможным определить положение линии 100%-го пропускания, т. е. определить интенсивность света, прошедшего через образец без анализируемого компонента (I_0). Многие

трудности количественной ИК-спектроскопии успешно преодолеваются с помощью метода *базовой линии*, который получил большое распространение в практике. Сущность его легко понять из рис. 2.14, на котором приведен участок спектра с двумя полосами поглощения. Для работы с органическими растворами в качестве кюветы используют пластинки из хлорида натрия, закрепленные в металлическом кожухе; пробу вводят между пластинками шприцом. Твердые пробы суспендируют в вазелине и других маслах или смешивают с порошком бромида калия и прессуют в виде таблеток. На ИК-спектрах, полученных для серии проб, измеряют величину пропускания T в максимумах поглощения (минимумы полос).

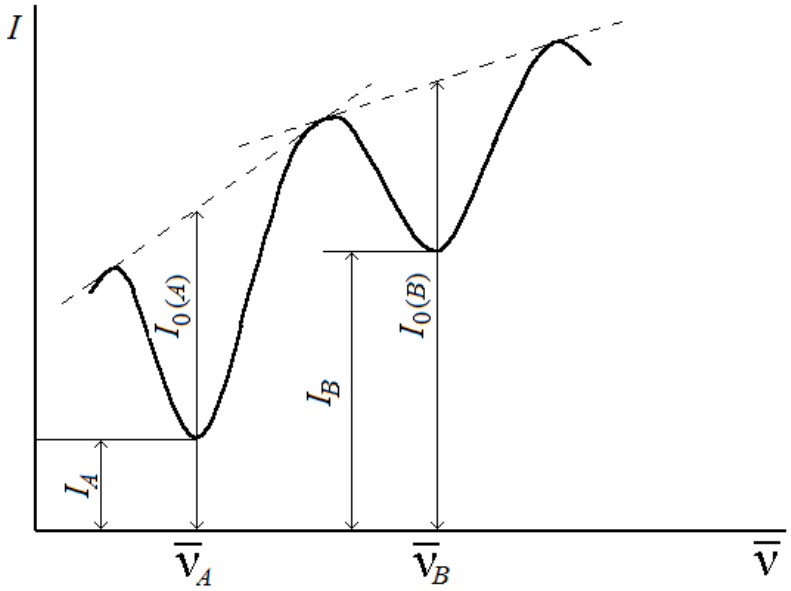


Рис. 2.14. Метод базовой линии
(ν_A, ν_B – волновые числа для полос поглощения)

Базовая линия проводится в основании полосы поглощения (показана пунктиром). Коэффициенты пропускания:

$$T_A = \frac{I_A}{I_{0,A}} \quad \text{и} \quad T_B = \frac{I_B}{I_{0,B}}. \tag{2.51}$$

По полученным данным строят градуировочный график в координатах A-C и производят определение.

Значение ИК-спектроскопии в количественном анализе довольно ограничено, т. к. определяемые концентрации веществ довольно велики, а точность результатов невысока (> 5 %).

Невысокая точность обусловлена необходимостью измерения в очень узкой кювете, длину которой трудно воспроизвести, высокой вероятностью перекрывания полос поглощения компонентов пробы,

очень небольшой шириной полосы поглощения в максимуме, что часто приводит к отклонениям от закона Бера.

2.7.9. Другие области применения молекулярной абсорбционной спектроскопии

Фотометрические и спектрофотометрические измерения можно использовать для фиксирования конечной точки титрования. Фотометрическое титрование часто обеспечивает более точные результаты, чем прямой фотометрический метод. Преимущество метода фотометрического определения конечной точки по сравнению с другими методами заключается в том, что используются экспериментальные данные в точках, достаточно удаленных от точки эквивалентности. Поэтому отпадает условие, связанное с полнотой протекания реакции, обязательное для методов, в которых фиксируется изменение вблизи точки эквивалентности (например, при потенциометрическом или визуальном титровании с индикатором). По той же причине можно титровать более разбавленные растворы; присутствием других поглощающих веществ можно пренебречь, т. к. измеряется только изменение оптической плотности. Фотометрическое титрование применяется ко всем типам реакций.

Характерное поглощение света частицами в растворах открывает широкие возможности для исследования химических систем. В основе такого рода исследований – оценка изменений оптических характеристик растворов в результате сдвига химического равновесия под влиянием различных факторов. Спектрофотометрические измерения позволяют определить число поглощающих компонентов смеси, состав образующихся в растворах соединений, константы химических равновесий, в том числе константы диссоциации кислот и оснований и константы устойчивости комплексных соединений.

2.8. Примеры решения типовых задач в фотометрии

Задача 1. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном при 294 нм равен 31600. Какое минимальное содержание бериллия (%) можно определить в навеске 1 г, растворенной в мерной колбе вместимостью 250 мл, если минимальное значение оптической плотности, измеренное в кювете с толщиной слоя 5 см, равно 0,025?

Решение. По уравнению Бугера–Ламберта–Бера находим концентрацию бериллия

$$C = \frac{A}{1 \cdot \varepsilon} = \frac{0,025}{5 \cdot 31600} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Затем рассчитываем содержание бериллия (г) и минимальное содержание (%):

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000} = \frac{1{,}58 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 9{,}01}{1000} = 7{,}15 \cdot 10^{-8};$$

$$\omega = \frac{m_{\text{Be}}}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\,\% = \frac{7{,}15 \cdot 10^{-8}}{1} \cdot 100 = 7{,}15 \cdot 10^{-6}\,\%.$$

Задача 2. 0,2500 г стали растворили в 100 мл, отобрали пробы по 25 мл в две колбы, в первую добавили стандартный раствор, содержащий 0,50 мг титана, затем в каждую колбу добавили реактивы для получения окрашенных соединений титана и разбавили до 50 мл. Измеренные значения оптической плотности: $A_1 = 0{,}650$, $A_2 = 0{,}25$. Рассчитать массовую долю титана в стали.

Решение. Расчет ведем по методу добавок, согласно которому

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x} = \frac{0{,}250}{0{,}650 - 0{,}250} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-2} = 6{,}25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл},$$

где концентрация титана, добавленного со стандартным раствором,

$$C_{\text{ст}} = \frac{0{,}50}{50} = 1{,}00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл}.$$

Массовая доля титана в стали с учетом разбавления:

$$\omega = \frac{6{,}25 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100 \cdot 100}{25 \cdot 0{,}2500} = 0{,}5\,\%.$$

Задача 3. Из навески стали массой 0,2542 г после обработки получили 100 мл окрашенного раствора никеля. Оптическая плотность, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 6,00 мг никеля в 100 мл, равна 0,440. Оптическая плотность стандартного раствора с содержанием 8,00 мг никеля в 100 мл равна 0,240. Вычислить массовую долю никеля в стали.

Решение. В методе дифференциальной фотометрии измеренное значение оптической плотности представляет собой разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения:

$$A_1^{/} = A_{\text{иссл}} - A_{\text{ср}}, \; A_2^{/} = A_{\text{ст}} - A_{\text{ср}},$$

или

$$A_1^{/} = al(C_{\text{иссл}} - C_{\text{ср}}),\ A_2^{/} = al(C_{\text{ст}} - C_{\text{ср}}).$$

Отсюда

$$\frac{A_1^{/}}{A_2^{/}} = \frac{C_{\text{иссл}} - C_{\text{ср}}}{C_{\text{ст}} - C_{\text{ср}}},\ C_{\text{иссл}} = \frac{A_1^{/}}{A_2^{/}}(C_{\text{ст}} - C_{\text{ср}}) + C_{\text{ср}};$$

$$C_{\text{иссл}} = \frac{0,440}{0,240} \cdot (0,08 - 0,06) + 0,06 = 9,67 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл};$$

$$\omega = \frac{9,67 \cdot 10^{-3}}{0,2542} \cdot 100\ \% = 3,86\ \%.$$

Задача 4. Молярные коэффициенты светопоглощения моноэтаноламина (1) при 785 и 728 см$^{-1}$ составляют: $\varepsilon_{785(1)} = 1,67$ и $\varepsilon_{728(1)} = 0,0932$; диэтаноламина(2): $\varepsilon_{785(2)}$= 0,0446 и $\varepsilon_{728(2)}$= 1,17. Вычислить концентрации (моль/л) моно- и диэтаноламина в пробе, если значения оптической плотности при толщине слоя кюветы 1,0 см, соответственно, равны 0,525 и 0,715.

Решение. Оптические плотности смеси моно- и диэтаноламина при l = 1 см равны:

$$A_{785} = \varepsilon_{785(1)} \cdot C_1 + \varepsilon_{785(2)} \cdot C_2;$$
$$A_{728} = \varepsilon_{728(1)} \cdot C_1 + \varepsilon_{728(2)} \cdot C_2,$$

где C_1 и C_2 – концентрации моно- и диэтаноламина, моль/л.

Решаем систему уравнений относительно C_1 и C_2:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{785(2)} \cdot A_{728} - \varepsilon_{728(2)} \cdot A_{785}}{\varepsilon_{728(1)} \cdot \varepsilon_{785(2)} - \varepsilon_{728(2)} \cdot \varepsilon_{785(1)}};$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{728(1)} \cdot A_{785} - \varepsilon_{785(1)} \cdot A_{728}}{\varepsilon_{728(1)} \cdot \varepsilon_{785(2)} - \varepsilon_{728(2)} \cdot \varepsilon_{785(1)}}.$$

Вычисляем концентрацию моно- и диэтаноламина:

$$C_1 = \frac{0,0446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль/л};$$

$$C_2 = \frac{0,0932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль/л}.$$

ГЛАВА 3
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия – физический метод, основанный на ионизации молекул изучаемого вещества с последующим разделением ионов по величине отношения массы к заряду и детектированием.

Масс-спектрометрия является наиболее чувствительным спектроскопическим методом молекулярного анализа по сравнению с такими методами, как ЯМР- и ИК-спектроскопия. В отличии от оптических, рентгеновских и некоторых других методов, детектирующих излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что она сочетает в себе и метод разделения и метод определения.

3.1. Сущность масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – это метод измерения отношения массы заряженных частиц к их заряду *(m/z)*.

Для проведения масс-спектрометрического анализа образец переводят в ионизированную форму. После этого тем или иным способом производится разделение ионов по отношению их массы к зарядам и регистрация этих ионов, которые могут быть как положительными, так и отрицательными.

Масс-спектрометрический анализ дает важную информацию для определения молекулярной массы, молекулярной формулы или элементного состава и структуры молекул.

Масс-спектрометрию используют для определения *относительной молекулярной массы* M_r соединения, которую выражают в атомных единицах массы (а.е.м.) или дальтонах, Да, (1 Да = 1 а.е.м.=$1{,}660541 \cdot 10^{-27}$ кг, что равно 1/12 массы изотопа углерода с массовым числом 12). Масса основного изотопа углерода ^{12}C выражается целым числом и равна 12,000000 Да. Массы всех изотопов любых других элементов будут выражаться нецелыми числами.

В масс-спектре пики или линии с определенным отношением *m/z,* соответствуют молекулярным фрагментам и также обозначаются целым числом, полученным при округлении точного значения *m/z*.

В масс-спектрометрии существует три различных понятия массы. *Средняя молекулярная масса* вычисляется на основании элементного

состава и средних атомных масс. Средняя молекулярная масса важна при изучении больших молекул. *Номинальная молекулярная масса* вычисляется с учетом элементного состава и номинальных атомных масс наиболее распространенных в природе изотопов. *Точная молекулярная масса* вычисляется из значений точных масс наиболее распространенных изотопов.

С помощью масс-спектрометрии возможны: анализ органических соединений, неорганический анализ, исследования по выяснению механизмов реакций в органической химии и анализ поверхности.

С помощью масс-спектрометрии как аналитического метода решают громадное число качественных и количественных задач. Качественные исследования заключаются в определении структуры неизвестного соединения, в частности, природных веществ, метаболитов лекарственных препаратов и других ксенобиотиков, синтетических соединений. Для количественного анализа масс-спектрометрию используют при разработке арбитражных методов и методов сравнения. Масс-спектрометрия сегодня развивается очень быстро, охватывая все более широкие области применения. Объединение масс-спектрометрии с хроматографией значительно увеличило возможности метода и расширило круг изучаемых объектов.

3.2. Аппаратурное оформление масс-спектрометрии

Современный масс-спектрометр — чрезвычайно сложный и компьютеризованный прибор. Он состоит из пяти узлов, отражающих пять важных разделов аналитической масс-спектрометрии: систем ввода пробы, ионизации аналита, разделения ионов по массам (зарядам), детектирования ионов и обработки данных (рис. 3.1).

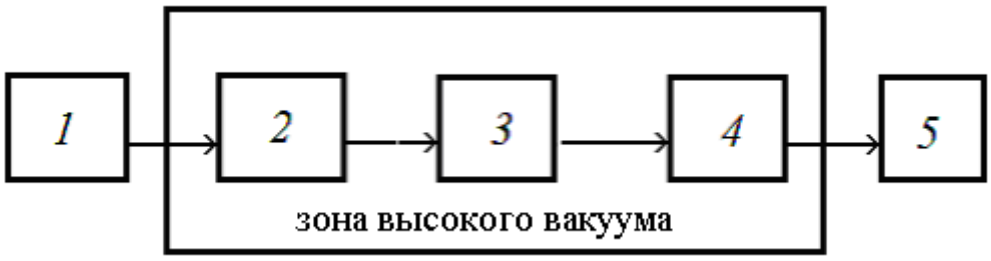


Рис. 3.1. Блок-схема масс-спектрометра:
1 – система ввода образца; *2* – ионный источник; *3* – масс-анализатор; *4* – детектор; *5* – измерительное или регистрирующее устройство

По полученному масс-спектру делается вывод о составе образца и структуре его молекул, по величине тока соответствующих ионов судят о количественном составе образца. Масс-спектр обычно изображается в виде графика или таблицы (рис. 3.2). На графике по оси абсцисс откла-

дывается отношение массы иона к его заряду, *m/z,* а по оси ординат – интенсивность, характеризующая относительное количество ионов данного вида. Интенсивность выражается в процентах по отношению к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в масс-спектре) или по отношению к максимальной интенсивности ионного тока в масс-спектре.

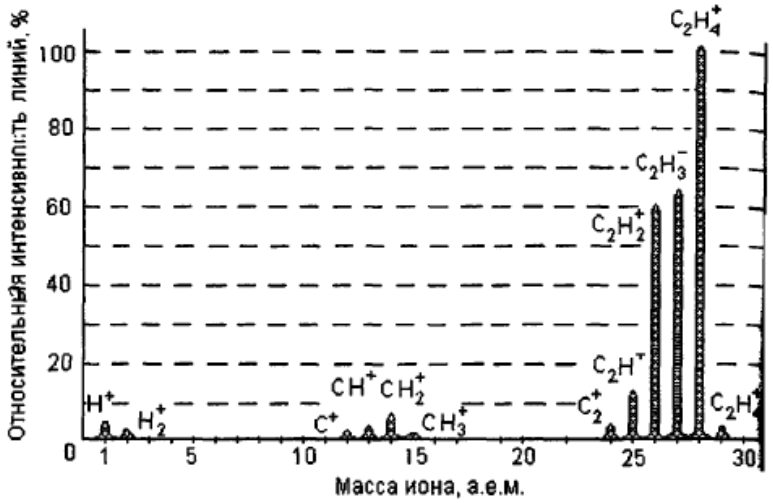


Рис. 3.2. Масс-спектр этилена

3.2.1. Система ввода образца

Система ввода образца должна обеспечить необходимые условия при вводе образца в область его ионизации, и эта проблема решается конкретно в каждом случае, в зависимости от фазы образца, его количества, целей анализа и возможностей аппаратуры.

В масс-спектрометрии используются три типа систем ввода пробы: холодные или обогреваемые стеклянные резервуары с натекателями, различные штоки для ввода через вакуумный шлюз и системы, соединяющие масс-спектрометр с хроматографом в режиме *on-line*.

Учитывая необходимость поддержания высокого вакуума, в масс-спектрометрии используют такой достаточно простой способ ввода вещества, как контролируемые вязкостные или молекулярные натекатели. Однако их можно использовать только для веществ с достаточно высокой упругостью пара.

Более широкое распространение получили системы прямого ввода образцов с помощью штоков через вакуумный шлюз. Твердый или жидкий образец помещают в металлический тигель, который устанавливают в держатель нагреваемого штока. Шток через вакуумный шлюз вводят в ионизационную камеру в области высокого вакуума и устанавливают напротив ионного источника. Температурно-программируемый нагрев штока обеспечивает поступление образца в источник. Однако использование по-

добных систем ограничено веществами с достаточным давлением пара при повышенной температуре (около 400 °С). Выпускаются разнообразные модифицированные системы ввода пробы для работы в режиме мягкой ионизации.

Наиболее важный и универсальный способ ввода вещества осуществляется посредством сочетания масс-спектрометра с хроматографом. В настоящее время сочетание газовой и жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС, ЖХ-МС) в режиме *on-line* используют для рутинного анализа во многих областях аналитической химии.

3.2.2. Способы ионизации

Условно способы ионизации, используемые в аналитической масс-спектрометрии органических соединений, можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией.

Исторически первые методы ионизации были разработаны для газовой фазы.

Электронный удар (ЭУ) – наиболее старый и наиболее широко применяемый в современной масс-спектрометрии метод ионизации молекул органических соединений. Для того, чтобы ионизовать органическое вещество его из конденсированной фазы переводят в газовую. Пары образца подвергают бомбардировке ускоренными электронами. Источником электронов служит электрически нагретая вольфрамовая или рениевая нить. Для увеличения эффективности ионизации молекул газа в источнике используется магнитное поле, силовые линии которого направлены вдоль пучка электронов. Столкновение электронов с молекулами образца приводит к их возбуждению, фрагментации и ионизации. Все это должно происходить в вакууме, иначе электроны слишком быстро зарядят молекулы, составляющие компоненты воздуха, а ионы, образовавшиеся из анализируемого соединения, слишком быстро вновь превратятся в нейтральные молекулы. Метод ионизации электронным ударом (ЭУ) дает богатые фрагментами масс-спектры, которые обеспечивают структурную информацию. Спектры собирают в библиотеки и используют для идентификации соединений с помощью процедуры поиска.

Химическая ионизация (ХИ) **–** еще один способ ионизации газовой фазы. В данном случае источник ионов заполняется газом (обычно метан, изобутан, аммиак или вода) при повышенном давлении, из которого в результате ионизации под действием электронного удара генерируются ионы. Определяемые молекулы ионизируются непосредственно за счет ряда реакций ионами реагентного газа. Химическая ионизация дает очень простые масс-спектры, поэтому ее часто называют «мягким»

методом ионизации. Мягкая ионизация приводит к меньшей фрагментации и поэтому этот метод дает меньше информации о том, как устроена структура молекулы, зато с его помощью легче определить ее молекулярную массу. В зависимости от газа-реагента получаются положительно или отрицательно заряженные ионы.

К сожалению, очень многие органические вещества невозможно перевести в газовую фазу без разложения. Среди таких веществ большинство представляет особый интерес – белки, физиологически активные вещества, полимеры. Поэтому в последние годы разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. В основном это ***методы ионизации при атмосферном давлении***.

При **ионизации электрораспылением** (ИЭР) поток жидкой фазы направляется в иглу диаметром 0,1 мм, которая находится под высоким потенциалом, около 6 кВ. На выходе из иглы образуется аэрозоль из заряженных капель, имеющих высокий поверхностный заряд. Механизм ионизации еще окончательно не выяснен. Предполагается, что ионы, образующиеся в растворе, могут «испаряться» с поверхности небольших заряженных капель (с высокой плотностью заряда), образованных при распылении раствора и последующем испарении нейтральных молекул растворителя. Данный метод используется для чрезвычайно мягкой ионизации без фрагментации очень неустойчивых молекул и нелетучих соединений, таких, как пептиды, белки, нуклеотиды, сахариды. Важной особенностью метода ионизации электрораспылением при анализе биомакромолекул является образование многозарядных ионов, приводящих к возникновению в спектре так называемого «ионного конверта» из которого можно точно рассчитать молекулярную массу белка с погрешностью менее 0,1%.

При **химической ионизации при атмосферном давлении** (ХИАД) поток образца направляется в распылитель, где он превращается в мелкодисперсный аэрозоль под действием нагретого газа. Происходит тераспыление. После испарения растворителя из капелек аэрозоля поток поступает в область ионизации. В режиме ХИАД потенциал прикладывается не к игле, через которую поступает жидкость, а к электроду в области распыления, что приводит к образованию коронного разряда. В этом случае фрагментация значительно меньше, чем в методе ИЭР. Данный метод используется при анализе пестицидов, стероидов, лекарств.

Сильно полярные и/или высокомолекулярные вещества можно ионизировать с помощью ***методов десорбционной ионизации***, основанной на том факте, что при высоких температурах константы скорости испарения выше, чем константы скорости разложения.

При **бомбардировке быстрыми атомами** (ББА) изучаемое вещество растворяют в подходящей нелетучей матрице, обычно в глицерине. Раствор помещают в виде тонкой пленки на металлическую подложку специального штока. Образец переносят в ионный источник и после вакуумирования облучают потоком атомов с энергиями около 8кэВ (например, атомами Ar или Xe). Для бомбардировки используют также высокоэнергетические ионы цезия. Выход ионов анализируемого образца тем больше, чем больше масса ускоренных атомов.

При **полевой десорбции** (ПД) раствор образца помещают на вольфрамовую проволоку диаметром 5–10 мкм (эмиттер), которую перед нанесением образца активируют для образования на ее поверхности микроигл. Эмиттер помещают в сильное электрическое поле, при этом происходит локальное усиление напряженности поля на кончиках игл (обычно до 10^8 В/м). Ионы генерируются в результате различных процессов. Вследствие высокой локальной напряженности поля может происходить туннелирование электронов из образца к эмиттеру и десорбция образовавшихся катион-радикалов. Можно определить либо эти ионы, либо продукт их реакций с другими ионами (ион-молекулярные реакции с образованием протонированных молекул). Образовавшиеся ионы можно непосредственно извлечь из конденсированной фазы в результате воздействия локального поля.

При **ионизации лазерной десорбцией при содействии матрицы** (МАЛДИ) образец смешивают с раствором подходящей матрицы (например, синапиновой кислоты) и помещают на подложку из нержавеющей стали. После высушивания происходит кристаллизация образца и матрицы. Если эти кристаллы подвергнуть воздействию лазерного излучения с частотой, соответствующей максимуму поглощения вещества матрицы, образуются ионы, которые можно проанализировать при помощи времяпролетного масс-спектрометра. С помощью этого метода можно анализировать наиболее термолабильные, труднолетучие, высокомолекулярные соединения с молекулярными массами вплоть до 300000: полипептиды, белки, нуклеотиды, полисахариды, синтетические полимеры, фуллерены, органические комплексные соединения

3.2.3. Разделение ионов по отношению массы к заряду и масс-анализаторы

После ионизации вещества ионы разделяются в масс-анализаторе в соответствии с их отношением массы к заряду (m/z). В настоящее время используют пять типов анализаторов, которые можно разделить на непрерывные и импульсные.

Квадрупольный масс-анализатор представляет собой устройство, состоящее из четырех стержней из нержавеющей стали, имеющих гиперболическое или круглое поперечное сечение и расположенных строго параллельно на окружности. Пары противоположных стержней присоединены к противоположным полюсам источника постоянного напряжения, на которое накладывается переменное напряжение. Переменное радиочастотное поле эффективно усиливает и подавляет постоянное поле. Ионы из источника вводятся в поле квадруполя посредством ускоряющего потенциала величиной до 20 В. Проходя через квадрупольный фильтр, ионы начинают осциллировать в плоскости, перпендикулярной оси квадруполя. Устойчивыми являются только траектории ионов с определенным отношением массы к заряду; эти ионы проходят через фильтр к детектору. Остальные ионы не проходят фильтр, поскольку амплитуда их осцилляции становится бесконечной. Квадрупольные масс-спектрометры обеспечивают высокую скорость сканирования (< 1 с/порядок) и автоматическое переключение с детектирования положительно заряженных ионов на отрицательно заряженные. Недостатком приборов этого типа является то, что верхний предел пропускания находится между *m*/*z* 1000 и 2000 и обладают пониженной чувствительностью в области высоких масс (> 500).

Масс-анализаторы с двойной фокусировкой состоят из магнитного секторного анализатора, рассеивающего ионы согласно их моменту (который зависит от отношения m/z) и электростатического анализатора, в котором ионы с различной кинетической энергией снова фокусируются. Этот эффект двойной фокусировки позволяет достигать более высокой разрешающей силы, чем в квадрупольных приборах. В современных приборах с магнитным полем может быть достигнута разрешающая сила до 100 000 и масса до 20 000. Если работать при низком разрешении, приборы с магнитным полем значительно более чувствительны, чем квадрупольные приборы, и остаются столь же чувствительными при разрешающей силе 10 000. При этой разрешающей силе элементный состав соединения может быть непосредственно рассчитан из точной молекулярной массы. Поскольку эта возможность зависит не столько от массового разрешения, сколько от точности масс, несомненное определение элементного состава возможно лишь для соединений с достаточно низкими молекулярными массами (300 дальтон и меньше). Приборы с двойной фокусировкой более сложны в работе и обслуживании, их используют лишь там, где необходимы высокое разрешение, высокая чувствительность и широкий интервал масс.

Недавней разработкой в технологии квадруполей является **трехмерная квадрупольная ионная ловушка**. Она состоит из цилиндрического электрода, изогнутого в форме кольца, к которому приложено

квадрупольное поле, и двух электродов-заглушек. В верхней заглушке имеются отверстия для входа ионов или электронов в ловушку, в нижней заглушке — отверстия для выхода ионов к электронному умножителю. Ионы, образовавшиеся внутри ловушки или во внешнем ионном источнике, задерживаются в ловушке. Под действием возрастающего радиочастотного потенциала траектории ионов с определенным значением m/z становятся неустойчивыми. Эти ионы покидают ловушку и детектируются электронным умножителем. Отметим, что в квадрупольной ионной ловушке детектируются ионы с неустойчивой траекторией, в то время как в квадрупольном масс-анализаторе через детектор проходят ионы с устойчивыми траекториями. Уникальной особенностью детектора с ловушкой ионов является автоматический контроль усиления: при этом регулируется реальное время ионизации для получения оптимального количества ионов в ловушке в соответствии с размером пробы и эффективностью ионизации. Это достигается за счет предварительного сканирования длительностью примерно 0,2 мс, во время которого детектируются все ионы выше определенного порога. Из этого предварительного сканирования определяется время ионизации и время полного сканирования. Именно эта особенность вносит основной вклад в замечательную чувствительность детектора с ловушкой ионов, позволяя получать полный масс-спектр менее чем для 5 пг вещества и обеспечивая динамический диапазон около 106.

При исследовании соединений, непереводимых в газовую фазу, популярны **времяпролетные масс-анализаторы**. Их отличительной особенностью является то, что у них ионы движутся в бесполевом пространстве. Ионы из источника разгоняются электрическим полем, приобретая достаточно большую кинетическую энергию, и вылетают в бесполевое пространство. На входе в это пространство все ионы имеют одинаковую кинетическую энергию, в зависимости от массы ионы будут двигаться с разными скоростями и, соответственно, в разное время достигнут детектора, расположенного в конце трубы их пролета. Зарегистрировав ионы и измерив время, можно рассчитать массу ионов. Все процессы, происходят за миллионные доли секунды. Поэтому времяпролетные анализаторы могут использоваться для измерений масс огромных молекул (с массами в десятки и сотни тысяч атомных единиц). Времяпролетные масс-анализаторы, в основном, используются сегодня благодаря их простоте, скорости и относительно небольшой стоимости.

Циклотронно-резонансный масс-анализатор с фурье-преобразованием пока еще не получил широкого распространения в аналитической практике. Для разделения ионов используют ячейки различной геометрии. Ячейка находится в магнитном поле. Ионы образуются либо внутри ячейки, либо во внешнем ионном источнике. Ячейка

состоит из двух расположенных напротив друг друга пластин-ловушек, двух возбуждающих пластин и двух пластин приемника. Когда ионы, движущиеся в ячейке, возбуждаются под действием радиочастотного импульса, радиус траектории увеличивается и все ионы с определенной величиной m/z начинают двигаться в одной фазе. Когерентное движение ионов приводит к возникновению тока на пластинах приемника. Так как когерентность теряется со временем, наблюдается затухающий ток, т. е., временная развертка сигнала, в которой содержится вся информация о движущихся ионах. Эта развертка может быть преобразована в частотную развертку сигнала при помощи преобразования Фурье, который в свою очередь можно преобразовать в масс-спектр. Именно этот тип масс-анализатора позволяет наиболее точно измерить массу иона, обладает очень высоким разрешением. Высокое разрешение позволяет работать с полипротонированными ионами, охотно образующимися при ионизации белков и пептидов в электроспрее, а высокая точность определения массы позволяет получать брутто-формулу ионов, делая возможным определять структуру последовательностей аминокислотных остатков в пептидах и белках.

3.2.4. Детектирование ионов

Последним элементом масс-спектрометра является детектор заряженных частиц. Величина токов, создаваемых ионами после прохождения масс-анализатора, составляет 10^{-7}–10^{-18} А. Такие токи можно регистрировать с помощью специальных измерительных устройств.

Сначала в качестве детектора использовалась **фотопластинка**. В настоящее время наиболее широко для регистрации ионных токов используются **динодные вторично-электронные умножители** дискретного или непрерывного типа. Детектирование ионов посредством электронного умножителя основано на эмиссии вторичных электронов в результате столкновении ионов с динодом умножителя Ион, попадая на первый динод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него еще большее количество электронов и т. д. *Дискретный динодный умножитель* состоит из 12–20 бериллиево-медных динодов, связанных посредством резистивной цепи. *Непрерывный динодный умножитель* состоит из покрытой свинцом изогнутой воронкообразной трубки. Напряжение, прикладываемое между концами трубки, создает непрерывное поле по всей ее длине.

Другой вариант – **фотоумножители**, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора.

Кроме того, используются **микроканальные умножители**, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея).

3.2.5. Технические характеристики масс-спектрометров

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются чувствительность, динамический диапазон, разрешение и скорость сканирования.

Чувствительность – величина, показывающая какое количество вещества нужно ввести в масс-спектрометр для того, чтобы его можно было детектировать. Является важнейшей характеристикой при анализе органических соединений. Для достижения наибольшей чувствительности прибегают к детектированию по отдельным выбранным ионам. Выигрыш в чувствительности и селективности при этом колоссальный, но при использовании масс-спектрометров низкого разрешения достаточно высокая чувствительность и селективность, но низкий уровень достоверности. Добиться высокого уровня достоверности не жертвуя чувствительностью можно использовав масс-спектрометры высокого разрешения или тандемную масс-спектрометрию, когда каждый пик, соответствующий одиночному иону можно подтвердить масс-спектром дочерних ионов. По характеристике сочетания чувствительности с достоверностью определения компонентов следом за приборами высокого разрешения идут ионные ловушки. Классические квадрупольные приборы нового поколения имеют улучшенные характеристики благодаря ряду инноваций, примененных в них (использование искривленного квадрупольного префильтра, предотвращающего попадание нейтральных частиц на детектор).

Динамический диапазон. Если анализируется смесь содержит 99,99 % одного соединения и 0,01 % какой-либо примеси необходимо убедиться в достоверности полученных результатов. Для этого нужно иметь диапазон линейности в 4 порядка. Современные масс-спектрометры для органического анализа характеризуются динамическим диапазоном в 5–6 порядков, а масс-спектрометры для элементного анализа 9–12 порядков. Динамический диапазон в 10 порядков означает, что примесь в пробе будет видна даже тогда, когда она составляет 10 миллиграмм на 10 тонн.

Скорость сканирования. Масс-анализатор пропускает ионы с определенным соотношением массы и заряда в определенное время (кроме многоколлекторных приборов и ионно-циклотронного резонанса). Для того, чтобы проанализировать все ионы по отношению их массы к заряду параметры поля масс-анализатора должны за заданный промежуток

времени пройти все значения, нужные для пропускания к детектору всех интересующих ионов. Эта скорость разворачивания поля должна быть как можно больше, соответственно, время сканирования должно быть как можно меньше, поскольку масс-спектрометр должен успеть измерить сигнал за короткое время, Таким образом, чем больше скорость сканирования, тем меньше времени тратиться на запись сигнала на каждое массовое число, тем хуже чувствительность. Однако, для обычного анализа скорости квадрупольного анализатора или ионной ловушки достаточно.

Разрешение, определяемое как $R = m/\Delta m$ – это возможность анализатора разделять ионы с соседними массами m и $m+\Delta m$ соответственно.

Очень важно иметь возможность точно определять массу ионов, это позволяет вычислить атомный состав иона. Для магнитных масс-анализаторов, для которых расстояние между пиками масс-спектра не зависит от масс ионов, разрешение представляет собой величину равную $m/\Delta m$.

Для анализаторов, у которых расстояние между пиками меняется в рабочем диапазоне масс (чем больше масса, тем меньше расстояние), таких как квадрупольные анализаторы, ионные ловушки, времяпролетные анализаторы, сторого говоря, разрешение характеризует конкретную массу. Имеет смысл характеризовать эти масс-анализаторы по ширине пиков, остающейся постоянной во всем диапазоне масс. Эта ширина пиков, обычно, измеряется на 50 % их высоты. Для таких приборов ширина пика на полувысоте равная 1 является неплохим показателем и означает, что такой масс-анализатор способен различить номинальные массы, отличающиеся на атомную единицу массы практически во всем его рабочем диапазоне.

3.3. Качественный анализ

Важным аспектом, касающимся работы масс-спектрометра, является калибровка оси *m/z*. Определение масс методом масс-спектрометрии основано на калибровке прибора при помощи вещества сравнения, образующего ионы известного состава в пределах области измерения масс. Два наиболее часто используемых вещества сравнения при ионизации электронным ударом и химической ионизации — перфторкеросин (CF_3-$(CF_2)_n$-CF_3) и гептакозафтортрибутиламин (ГФТБА $(C_4F_9)_3N$). В случае десорбции и других методов ионизации процесс калибровки менее стандартизован. При ионизации бомбардировкой быстрыми атомами часто используют иодид цезия, при термораспылении—ацетат аммония и пропиленгликоль. В электрораспылительной ионизации ис-

пользуют растворы в пропилен-гликоле миоглобина и других низших пептидов.

Соединение, используемое для калибровки, должно давать последовательность достаточно интенсивных пиков в интересующем диапазоне *m/z* при рабочих условиях ионизации. Для приборов с низким и средним разрешением используют калибровку методом внешнего стандарта, спектрометры высокого разрешения калибруют методом внутреннего стандарта. Точную массу неизвестного вещества определяют по совпадению пиков.

Для идентификации вещества используют библиотеки масс-спектров. Десять наилучших библиотечных спектров выводятся на экран для последующей визуальной обработки пользователем.

Поиск в библиотеках спектров полезен в случае анализа неизвестных образцов. Наиболее часто используемые библиотеки содержат всего лишь от 20 000 до 50 000 масс-спектров, а число известных соединений на сегодняшний день составляет 12 000 000, поэтому для идентификации исследуемого соединения необходимо проводить дополнительные исследования.

В случае масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом поиск в компьютерных базах данных является достаточно мощным средством благодаря как временной, так и межлабораторной воспроизводимости спектров электронного удара. Ситуация в случае методов мягкой ионизации и десорбционной химической ионизации совершенно противоположна. В этих случаях масс-спектры настолько сильно зависят от экспериментальных условий, что накопление и использование универсальных библиотек становится возможным только внутри фирмы или института.

Определение молекулярной массы. Исходной точкой анализа является спектр электронного удара при условии, что вещество чистое и достаточно летучее. Изотопные кластеры в области максимальных значений *m/z* в масс-спектре, в большинстве случаев, соответствуют молекулярным сигналам. Методы мягкой ионизации достаточно избирательны. Многие неполярные соединения, которые не могут легко присоединять протоны, практически нечувствительны к таким методам. В методах мягкой ионизации наличие других пиков, кроме протонированных, бывает полезно для правильного определения молекулярной массы. При термораспылительной ионизации часто образуются аддукты с метанолом или ацетонитрилом, при ионизации бомбардировкой быстрыми атомами — аддукты с глицерином. Работа в режимах положительных ионов и отрицательных ионов также помогает установить молекулярную массу.

Для **определения элементного состава** неизвестного соединения из масс-спектральных данных применяются обычно два метода: точное измерение масс и расчеты интенсивностей пиков в изотопных кластерах. С использованием масс-спектрометра высокого разрешения можно измерить молекулярные массы с точностью до 10^{-3} а.е.м. и ниже при помощи внутреннего стандарта известной массы. В большинстве случаев возможно наличие изомеров. Для правильного определения состава существуют два полезных правила:

Азотное правило утверждает, что в молекуле с четной молекулярной массой число атомов азота четное либо равно нулю; нечетная молекулярная масса свидетельствует о наличии нечетного числа атомов азота в молекуле.

Эквивалент двойной связи (ЭД) для соединений, содержащих атомы H, C, N, O, F, CI, Br и I, можно рассчитать по числу атомов из элементного состава по формуле:

$$ЭД = 1+C – ½ (H + F + Cl + Br + I) + ½ N,$$

где, C, H, F, Cl, Br, I и N – число соответствующих атомов в соединении

Эквивалент двойной связи указывает число двойных связей и колец в молекуле.Эквивалент двойной связи молекулы выражается целым числом, соединения или иона с нечетным количеством электронов принимает целые значения, четно-электронного иона принимает полуцелые значения.

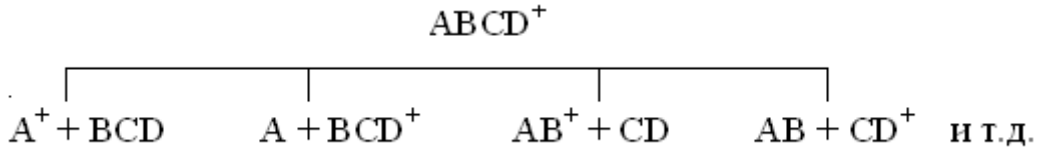
Определение структуры органического соединения по его масс·спектру, отнесение его к определенному классу соединений является хорошо разработанной областью органической масс-спектрометрии.

Фрагментация молекулярного иона представляет собой сложную сеть конкурирующих и последовательных реакций, выход которых определяется устойчивостью как исходных, так и образующихся ионов. Масс-спектр отражает результаты этих процессов. Устойчивость и интенсивность пиков молекулярного иона уменьшается в ряду:

ароматические соединения>сопряженные алкены>
>циклические соединения>
>органические сульфиды>короткие н-алканы>меркаптаны
и
кетоны > амины>сложные эфиры>простые эфиры>
карбоновые кислоты, альдегиды и амиды

Распад возбужденного молекулярного иона может проходить двумя путями: за счет *простого разрыва связей* и за счет *перегруппировки* с образованием новых связей.

При диссоциации последовательность связей сохраняется и образуется ион и радикал:



При перегруппировке происходит изменение последовательности связей, в результате чего образуется новый катионрадикал меньшей массы и нейтральная устойчивая молекула, как правило, небольшая (H_2O, CO, и т. д.):

$$ABCD^+ \rightarrow AD + BC^+$$

Осколочные ионы можно использовать для определения структуры, поскольку они образовались в результате структурно-специфического расщепления. Если осколочные ионы обладают достаточной энергией возбуждения, в них может происходить дальнейший разрыв связей и фрагментация. Существуют многочисленные эмпирические закономерности, позволяющие идентифицировать молекулярный и осколочный ионы.

3.4. Количественный анализ

В большинстве случаев для количественного анализа масс-спектрометрия используется в сочетании с хроматографическими методами. По площади хроматографического пика, получаемого при регистрации полного ионного тока, можно оценить количество соединения в пробе, а по масс-спектру – идентифицировать соединение.

Газовая хроматография наилучшее сочетание с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. В этом случае масс-спектрометр работает в режиме *полного сканирования* или в режиме *селективного сканирования ионов.* Хорошим компромиссом является определение нескольких специфичных ионов для каждого компонента при использовании селективного сканирования ионов.

При использовании *метода внешнего стандарта* требуется калибровка масс-спектрометра, т. е. определение коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) прибора к различным компонентам смеси. Это проводится с использованием вещества, взятого в качестве стандарта. КОЧ – это отношение чувствительности масс-спектрометра по исследуемому веществу, S_x к чувствительности по веществу – стандарту, *So*:

$$\text{КОЧ} = S_x / S_o; \qquad S_x = I_x^{\max} / C_X; \qquad S_o = I_o^{\max} / C_o$$

где I_x^{max}, I_o^{max} – интенсивности максимальных пиков в масс-спектрах исследуемого вещества и стандарта при одинаковых условиях получения масс-спектра; C_X и C_o – концентрации вещества и стандарта в пробах, соответственно.

$$C_X = I_x^{max} C_o / (\text{КОЧ } I_o^{max})$$

Необходимо отметить, что пик I_x^{max} должен быть свободен от наложения других компонентов смеси. Если такое наложение происходит, то для расчета можно брать менее интенсивную линию в масс-спектре вещества, на которую нет наложения. В этом случае в выражение для концентрации вещества необходимо ввести коэффициент b, учитывающий долю интенсивности выбранной линии от линии I_x^{max}

$$C_X = I_x^{max} C_o / (\text{КОЧ } b\, I_o^{max})$$

Как и в других методах количественного анализа, крайне желательно использовать *внутренние стандарты,* чтобы учесть не только погрешности на стадии пробоподготовки, но и погрешности за счет выхода ионизации. В масс-спектрометрии можно выбрать почти идеальный внутренний стандарт сравнения. Так как такой образец должен отсутствовать в исследуемом веществе и иметь физико-химические свойства, чаще всего выбирают вещества с изотопной меткой, как наиболее удовлетворяющие данным требованиям. Масс-спектрометрия позволяет различить естественные и меченые соединения.

Важной характеристикой значимости количественного метода является предел обнаружения или нижняя граница определяемых содержаний. Применение метода в анализе реальных образцов полностью зависит от одновременной и совместной настройки различных его составляющих: пробоподготовки и разделения образца, ионизации, масс-спектрометрического анализа, детектирования и обработки данных.

3.5. Гибридные методы

Понятие и термин «гибридные методы» введено Ю.А. Золотовым в 1977 г. Этот термин охватывает диапазон от комбинации двух спектроскопических методов или двух хроматографических методов до сочетания метода разделения с методами спектроскопического определения (например газовая хромато-масс-спектрометрия, ГХ-МС). Последнее сочетание в наибольшей степени отвечает понятию гибридные методы.

К такому сочетанию вынуждает требование анализировать все более сложные пробы. В газовой или жидкостной хроматографии число веществ, которые можно разделить мало, если не вводить каких-то ограничений или не использовать многомерных разделений. Во многих видах хроматографии многомерный подход хорошо развит, определение проводится в два отдельных этапа, один из которых пробоподготовка.

Преимуществом гибридных методов является возможность получения дополнительной информации, по сравнению с методами разделения. С одной стороны, хроматографические методы обеспечивают отличное разделение и количественное определение, в то же время идентификация разделяемых соединений на основе одних лишь хроматографических данных часто невозможна. С другой стороны, спектроскопические методы имеют превосходные возможности для идентификации, однако возможность идентификации решающим образом зависит от чистоты соединения в хроматографическом пике. А сочетание хроматографического разделения и спектроскопических методов демонстрирует свою мощь и эффективность.

Основной проблемой гибридной системы является адаптация одного набора параметров к условиям работы второго метода. Обычно для этого требуется специфический способ соединения. В табл. 3.1 представлены возможные сочетания и охарактеризован современный уровень гибридных методов.

Таблица 3.1

Современные гибридные методы

	Масс-спектрометрия	ИК	Оптическая эмиссия	Атомная абсорбция	Флоуресценция	УФ-видимая спектроскопия
Газовая хроматография	***	***	**	*	**	*
Жидкостная хроматография	***	**	*	**	***	***
Тонкослойная хроматография	*	**			***	***
Капиллярный электрофорез	**	*			***	***

Примечание: *** Есть в продаже и широко используется, ** Есть в продаже, но используется реже, * На стадии исследования, в продаже отсутствует

3.5.1. Газовая хромато-масс-спектрометрия

В настоящее время метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) наиболее популярен из всех гибридных методов, как комбинация одного из наиболее мощных методов разделения с методом, обеспечивающим высокую степень структурной информации. Это позволяет использовать ГХ-МС для следового анализа органических веществ.

Сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием требует введения анализируемой пробы, находящейся при атмосферном давлении, в высокий вакуум масс-анализатора.

Объединение капиллярного хроматографа и масс-спектрометра в режиме *on-line* можно осуществить двумя способами: напрямую или посредством открытого ввода с делителем потока.

Поток газа, проходящий через капиллярную хроматографическую колонку диаметром 0,25 мм, соответствует допустимой нагрузке на вакуумную систему масс-спектрометра. Поскольку компоненты, элюирующиеся из колонки, уже находятся в парообразном состоянии, возможен непосредственный ввод элюата в ионный источник масс-спектрометра, работающий в режиме электронного удара. Хотя такое *прямое сочетание* используется довольно часто, этот подход обладает рядом недостатков. Выход колонки находится в условиях высокого вакуума, и это изменяет времена удерживания относительно данных, полученных при использовании других ГХ-детекторов. Более того, скорость потока газа к ионному источнику изменяется в ходе температурной программы ГХ-анализа, что может влиять на параметры ионного источника. И наконец, попадание в масс-спектрометр всего количества вещества, введенного в колонку, приводит к резкому скачку давления в системе.

Альтернативой прямому сочетанию хроматографа с масс-спектрометром является открытый *ввод с делителем потока*. Колонка соединена с ионным источником посредством неподвижного ограничителя. Дополнительный поток газа-носителя предназначен для компенсации любых отклонений в потоке, выходящем из колонки. В результате выход колонки находится при атмосферном давлении, как и в случае обычного ГХ-детектора. Увеличивая поток газа-носителя, можно эффективно отвести растворитель от масс-спектрометра.

Наиболее частыми для общего применения в газовой хромато-масс-спектрометрии являются *электронный удар* и *химическая ионизация*. Из этих двух способов ионизация электронным ударом является в настоящее время наиболее широко используемым способом ионизации (более 90 % всего применения).

Наиболее распространенные масс-спектрометры для сочетания с газовой хроматографией – квадрупольные.

Масс-спектрометрическое детектирование для газовой хроматографии дает ряд уникальных преимуществ, например, возможность использования в качестве стандарта соединений, меченных изотопами, для повышения точности, определения элементного состава соединений, если используется высокоэффективный прибор, а также возможность раздельного анализа хроматографически неразрешаемых пиков на основании различий в их масс-спектре.

Обычно ГХ-МС работает в сканирующем режиме, который дает трехмерный массив данных, в котором интенсивность записана как функция времени (хроматографическая информация) и массы (спектроскопическая информация). Из этого массива данных могут быть извлечены данные различного вида с существенно разной информацией

3.5.2. Жидкостная хромато-масс-спектрометрия

Сочетание жидкостной хромато-масс-спектрометрии ЖХ-МС осуществить по ряду причин гораздо труднее, чем ГХ-МС: слишком велика газовая нагрузка на вакуумную систему вследствие испарения подвижной фазы; состав подвижной фазы часто несовместим с МС-детектированием; затруднен перенос полярных или ионных веществ из жидкой в газовую фазу.

Для решения первой проблемы разработаны разнообразные системы ввода образца. Вторую проблему нужно решать со стороны хроматографии, т. е. выбором летучих буферов или использованием переключения колонок. Третья проблема в основном решается использованием новых методов ионизации, в частности термо- и электрораспылительной, разработанных для сочетания ЖХ-МС.

Множество широко применяемых систем ввода для ЖХ-МС позволяет работать в широком диапазоне полярности исследуемых веществ и использовать потоки частиц для ионизации неполярных и средней полярности веществ, терморапылительную и химическую ионизацию при атмосферном давлении для определения полярных соединений, проточную бомбардировку быстрыми атомами и электрораспылительную ионизацию для сильнополярных, ионных и высокомолекулярных веществ. За исключением проточного варианта ББА, все эти устройства работают при скоростях потока от 0,2 до 1 мл/мин со всеми растворителями, обычно используемыми в обращенно-фазовой хроматографии, и летучими буферными растворами, такими, как ацетат аммония.

В обоих методах ионизации при атмосферном давлении (электрораспылительная ионизация и химическая ионизация при атмосферном давлении) распыление элюата происходит в области атмосферного давления. В отличие от ионизации потоком частиц, ионизация также происходит в этой области, и ионы оттуда направляются в область высокого вакуума для разделения. Электрораспылепие осуществляется вследствие разрушения потока жидкости под действием сильного электрического поля. Между иглой, служащей для ввода жидкости, и противоэлектродом прикладывают разность потенциалов приблизительно 3 кВ. Ионы десорбируются с поверхности заряженных капель. В ХИ при атмосферном давлении аэрозоль формируется при помощи нагретого пневматического распылителя, и ионы образуются в результате ион-молекулярных реакций, инициируемых коронным разрядом в ионном источнике.

Пока не существует устройств для ЖХ-МС, позволяющих решить все аналитические проблемы. Вследствие этого для каждого конкретного случая следует выбирать наиболее подходящий, ориентируясь в основном на полярность определяемых веществ.

3.5.3. Тандемная масс-спектрометрия

Этот метод масс-спектрометрического анализа (его еще называют масс-спектрометрия масс-спектрометрии, МС/МС) широко используется в настоящее время. Он особенно эффективен при анализе смесей. Смесь, вводимая в ионный источник, подвергается ионизации одним из «мягких» методов ионизации, когда, в основном, образуются молекулярные ионы с небольшой энергией возбуждения. После прохождения первого массанализатора, эти ионы каким-либо образом дополнительно активируются, распадаются на фрагменты, которые проходят через другой масс-анализатор и дают масс-спектр индивидуального соединения. Для активации ионов используются различные методы: столкновение ускоренных молекулярных ионов с атомами инертных газов в специальной камере соударений, расположенной после первого анализатора; возбуждение ионов фотонами, электронами и столкновение их с поверхностью.

Наиболее широко используется первый способ активации.

Несмотря на то, что в тандемной масс-спектрометрии можно использовать все виды масс – анализаторов и их комбинации в большинстве случаев используют секторные и квадрупольные анализаторы. Наиболее распространенной и универсальной МС-МС-конфигурацией является сочетание трех квадрупольных спектрометров. Разделение ионов производится в первом и третьем квадруполях, а второй квадруполь, управляемый только радиочастотным напряжением, используется в качестве ионизационной камеры

Тандемную МС вначале использовали как способ фрагментации ионов, образующихся в ионном источнике, например, при мягкой ионизации. В таких экспериментах первый масс-спектрометр использовали для выбора родительского иона, при диссоциации которого образовались дочерние ионы, детектируемые вторым анализатором. Это режим сканирования дочерних ионов. Однако можно реализовать и другие режимы сканирования. Режимы сканирования родительских ионов и нейтральных частиц особенно полезны при скрининге, а режим селективного мониторинга реакций (СМР) в количественном анализе. Использование тандемной масс-спектрометрии, особенно в режиме СМР, чрезвычайно важно при количественном анализе объектов окружающей среды и биологических объектов, когда мешающее влияние компонентов матрицы может ухудшить пределы обнаружения.

3.5.4. Другие методы

Инфракрасные спектры дают информацию и о функциональных группах, содержащихся в молекуле и об индивидуальной молекуле. По-

этому, как и в масс-спектрометрии, инфракрасные спектры могут считаться характеристичными или даже специфичными для данной молекулы. *Инфракрасный детектор с фурье-преобразованием (ФПИК-детектор)* в сочетании с хроматографией – еще один гибридный метод, позволяющий получать в режиме *on-line* специфическую информацию о молекулах разделяемых соединений. Работа ЖХ- ФПИК по сравнению с приборами для ГХ-ФПИК затрудняется из-за сильного поглощения, которым обладают и нормально-, и обращенно-фазовые растворители в среднем ИК-диапазоне. Это требует либо удаления растворителя, либо ограничения использования ЖХ-ФПИК регистрацией поглощения в определенных частотных диапазонах для получения информации о функциональной группе при использовании проточной ячейки. ЖХ- ФПИК по сравнению с ЖХ-МС значительно проще, поскольку отсутствует необходимость введения пробы в спектрометр, работающий под высоким вакуумом. Кроме того, информация о функциональной группе может быть получена очень простым путем – регистрацией поглощения при характеристической частоте

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из наиболее мощных и широко используемых методов для определения структуры в органической химии Несмотря на это, ее использование в качестве детектора для жидкостной хроматографии, в отличие от ЖХ-МС и ЖХ-ФПИК, долгое время было невозможным, поскольку ЯМР достаточно низкочувствительный метод, обычно требующий пробы около единиц микрограммов. В настоящее время ЖХ-ЯМР позволяет проводить в режиме *on-line* ЯМР-эксперименты с небольшими количествами пробы, разделенными с помощью ЖХ.

Перечень гибридных методов дополняет еще два, широко используемых метода разделения — *тонкослойная хроматография (ТСХ)* и *сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ)* со спектроскопическим детектированием.

Сочетания ТСХ с МС и ФПИК они не нашли широкого применения, возможно, из-за того, что простейший и практически самый дешевый метод в аналитической лаборатории сочетается с, пожалуй, наиболее сложными и дорогими методами детектирования. Однако разделяющую способность и универсальность современной высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) трудно переоценить.

СФХ также успешно сочетается с масс-спектрометрическим, ФПИК и атомно-эмиссионным детектированием. Благодаря природе подвижной фазы, используемой в СФХ требования к аппаратурному оформлению являются промежуточными между требованиями в случае газовой и жидкостной хроматографии. Поэтому существующие ГХ- и ЖХ-интерфейсы

могут быть приспособлены с небольшими изменениями для успешной работы с различными типами спектроскопических детекторов.

Заглядывая в будущее гибридных методов, нетрудно предсказать, что скорее всего появятся новые гибридные методы. Некоторые из них уже достигли определенной степени зрелости, такие как *капиллярный электрофорез* (КЭ) с ФПИК- и МС-детектированием. Другие из них пока что лишь на горизонте, например, ГХ с УФ-детектированием. Движущей силой таких разработок является потребность в высокочувствительных и специфичных детекторах для различных методов разделения, которые смогли бы решать все более сложные и комплексные аналитические задачи; их успех в конечном итоге зависит именно от способности отвечать этим требованиям.

3.6. Применение масс-спектрометрии

Область применения масс-спектрометрии весьма разнообразна: биохимия, клиническая химия, общая химия и органическая химия, контроль наркотических средств, контроль алкогольных напитков, фармацевтика, косметика, парфюмерия, пищевая промышленность, химический синтез, нефтехимия и нефтепераработка, контроль окружающей среды, производство полимеров и пластиков, геохимия, геология, гидрология, петрография, минералогия, геохронология, археология, ядерная промышленность и энергетика, полупроводниковая промышленность, металлургия, медицина и токсикология, криминалистика, допинговый контроль.

Наиболее важным применением масс-спектрометрии является идентификация и подтверждение состава продуктов синтеза или компонентов, извлеченных из продуктов или образцов. Уступая только спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия играет важнейшую роль в подтверждении или выяснении структуры веществ в лабораториях органического синтеза. Наиболее важное преимущество масс-спектрометрии перед ЯМР заключается в очень малом количестве вещества, подвергаемого анализу. Недостатком масс-спектрометрии является то, что это деструктивный метод анализа, и используемый образец нельзя восстановить для дальнейшего анализа или синтеза.

Все более широкое применение масс-спектрометрия находит при определении полярных, нелетучих и термически нестабильных соединений. Масс-спектрометрический анализ таких веществ можно осуществить только при помощи методов мягкой ионизации. Этот вариант прекрасно подходит для скрининга пищевых продуктов или объектов окружающей среды на загрязнители.

Масс-спектрометрия позволяет контролировать присутствие следовых количеств применяемых химических средств (например, пестици-

дов) в пищевых продуктах. Без масс-спектрометрии немыслим контроль над незаконным распространением наркотических и психотропных средств, криминалистический и клинический анализ токсичных препаратов, анализ взрывчатых веществ.

Существование ядерной энергетики немыслимо без масс-спектрометрии. С ее помощью определяется степень обогащения расщепляющихся материалов и их чистота.

Масс-спектрометрия в сочетании с хроматографическими методам является основным аналитическим инструментом для контроля качества производимых лекарств и выявления фальсификатов.

Медицина так же не обходится без масс-спектрометрии. Масс-спектрометрия в сочетании с хроматографическими методам является основным аналитическим инструментом для контроля качества производимых лекарств и выявления фальсификатов. Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для прямой медицинской диагностики инфицированности человека *Helicobacter Pylori* и является самым надежным из всех методов диагностики. Протеомика дала в руки медицины возможность сверхранней диагностики самых страшных заболеваний человечества – раковых опухолей и кардиологических дисфункций. Определение специфических белков, называемых биомаркерами, позволяет проводить раннюю диагностику в онкологии и кардиологии.

Одним из чрезвычайно интересных новых областей применения масс-спектрометрии, которые активно изучается в настоящее время, является биохимия. Это является результатом внедрения таких методов, как ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы и ионизация электрораспылением, которые обеспечивают экспрессное и точное определение средних молекулярных масс белков при малом количестве материала. Масс-спектрометрия позволяет идентифицировать белки, определять какие изменения произошли с их структурой вследствие различных взаимодействий, определять пути метаболизма различных лекарственных средств и идентифицировать метаболиты.

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциал, ток, количество электричества, электропроводность и др.), значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы, т. е. связаны с его специфическими свойствами. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

В электрохимических методах используют процессы, протекающие на электродах или в межэлектродных пространствах.

4.1. Классификация электрохимических методов анализа

Существуют различные способы классификации электрохимических методов – от очень простых до очень сложных.

В табл. 4.1 дана классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого сигнала.

Таблица 4.1

Классификация электрохимических методов анализа
по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I, мкА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q, Кл	I = const или E = const	Кулонометрия
Удельная электропроводность $См$, $см^{-1}$	1000 Гц	Кондуктометрия
Масса m, г	I = const или E = const	Электрогравиметрия

Электрохимические методы подразделяют на две группы, основанные на учете природы источника электрической энергии в системе. В методах *без наложения внешнего потенциала* источником электрической энергии служит сама электрохимическая система. Методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку, являются методами *с наложением внешнего потенциала.*

4.2. Основные понятия электрохимии

Под **электрохимической реакцией** понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока.

В электрохимических методах анализа используется **электрохимическая ячейка**, состоящая чаще всего из двух электродов (индикаторного или рабочего электрода и электрода сравнения), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества:

$$\mathrm{Me}^{n+} + n\bar{\mathrm{e}} \rightarrow \mathrm{Me}^{\mathrm{o}}.$$

Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, Hg, а также из других материалов. В зависимости от используемого метода анализа используются те или иные типы индикаторных электродов; они будут рассмотрены в последующих разделах главы.

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени, не меняющимся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе. Относительно электрода сравнения ведется отсчет какого-либо параметра индикаторного электрода.

В качестве электродов сравнения чаще всего используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в насыщенный раствор KCl, т. е. хлоридсеребряный электрод представляет собой систему

$$\mathrm{Cl}^{-} / \mathrm{AgCl}, \mathrm{Ag}.$$

Потенциал его при 25 $^{\mathrm{o}}$C, измеренный относительно нормального водородного электрода, равен

$$E = 0{,}222 - 0{,}059 \lg a_{\mathrm{Cl}^-}. \qquad (4.1)$$

Насыщенный каломельный электрод состоит из металлической ртути, каломели Hg_2Cl_2 и насыщенного раствора KCl:

$$\mathrm{Cl}^{-} / \mathrm{Hg_2Cl_2}, \mathrm{Hg}$$

Потенциал его при 25 °С, измеренный относительно нормального водородного электрода, равен

$$E = 0{,}241 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}. \quad (4.2)$$

Процессы, происходящие в электрохимических ячейках при использовании электрохимических методов анализа, достаточно сложны. Некоторые общие закономерности будут рассмотрены ниже при отдельном изучении того или иного метода.

Характерными особенностями электрохимических методов анализа являются: высокая чувствительность, возможность автоматизации и непрерывного контроля, экспрессность, простота оборудования, возможность использования тех же реакций, которые хорошо изучены в титриметрических методах анализа (реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования), анализ окрашенных, мутных растворов, агрессивных сред и т. д., где применение цветных индикаторов для фиксирования точки эквивалентности невозможно.

Недостатком электрохимических методов анализа является сравнительно невысокая точность (≈ 1 %), однако некоторые методы (кулонометрия, электрогравиметрия) относятся к высокоточным (≈ 0,01 %).

4.3. Поляризация электродов

При протекании тока через ячейку потенциал его отклоняется от равновесного ($E_р$):

$$E - E_р = \eta \quad (4.3)$$

Величина этого отклонения называется поляризацией (или перенапряжением), а электрод, потенциал которого отличается от равновесного, называется поляризованным. Чтобы через поляризованную электрохимическую ячейку протекал требуемый ток, на нее нужно наложить потенциал выше теоретического.

Причины возникновения перенапряжения различны. В зависимости от характера лимитирующей (наиболее медленной) стадии электродного процесса различают следующие виды поляризации:

Концентрационная поляризация наблюдается в том случае, если скорость переноса реагирующего вещества из глубины раствора в приэлектродный слой недостаточна, чтобы поддержать теоретически предсказанную силу тока. Перенос вещества осуществляется в растворе под действием диффузии, электростатического притяжения или отталкивания, механических или конвекционных сил.

Диффузия ионов происходит из более концентрированных слоев раствора в разбавленные и возрастает с увеличением градиента концентрации:

$$\nu_D = k\left(C - C_s\right) \tag{4.4}$$

где ν_D – скорость диффузии; C – концентрация реагирующего вещества в объеме раствора; C_s – его равновесная концентрация у поверхности электрода; k – коэффициент пропорциональности.

Величина C_s зависит от потенциала электрода. По мере увеличения потенциала электрода величина C_s уменьшается, а скорость диффузии возрастает.

Силы электростатического притяжения (или отталкивания) между отдельными ионами и электродом уменьшаются с увеличением общей концентрации электролита в растворе (фона) и сводятся практически к нулю, если реагирующее вещество составляет небольшую долю от общего количества ионов данного заряда.

Механическое перемешивание раствора увеличивает доставку реагирующего вещества к электроду, поэтому оно приводит к снижению концентрационной поляризации.

К такому же эффекту приводит перемещение реагирующего вещества к поверхности электрода за счет конвекции, возникающей вследствие разности температуры или плотности в отдельных участках раствора.

Концентрационная поляризация имеет важное значение в различных электроаналитических методах. В некоторых случаях ее стремятся уменьшить, а в других она составляет основу метода, и предпринимаются всевозможные попытки способствовать ее возникновению.

Кинетическая поляризация возникает при малой скорости электрохимической реакции, сила тока контролируется скоростью переноса электрона. В этом случае для преодоления энергетического барьера полуреакции требуется дополнительная энергия (перенапряжение). Перенапряжение увеличивается обычно с увеличением плотности тока; уменьшается с повышением температуры; зависит от материала электрода (чаще всего оно выше на электродах, изготовленных из мягких металлов, например, Pb, Hg, Zn). Перенапряжение более заметно для электродных процессов, протекающих с образованием газообразных продуктов. Большой интерес представляет тот факт, что выделение водорода или кислорода на электродах протекает с высоким перенапряжением, что дает возможность проводить электрохимическое осаждение металлов.

Величину перенапряжения в каждом конкретном случае предсказать точно нельзя, поскольку оно определяется рядом неконтролируемых факторов.

Фазовая поляризация связана с замедленной стадией образования новой фазы (построение кристаллической решетки при осаждении металла и др.).

Существуют и другие виды поляризации, которые в меньшей степени используются в электрохимических методах анализа.

4.4. Потенциометрия

Потенциометрический метод основан на измерении разности равновесных потенциалов практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор, в гальванической цепи типа:

электрод	исследуемый	индикаторный
сравнения	раствор	электрод

Например,

$$\mathrm{Hg}\left|\ \mathrm{Hg_2Cl_2,KCl}\ \right\|\ \mathrm{Fe^{3+},Fe^{2+}}\ \ \mathrm{Pt}\left|\right.$$

Измеряемое напряжение, таким образом, равно

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}. \tag{4.5}$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе: индикаторный электрод – раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:

$$\mathrm{Me^{n+}} + n\mathrm{e} \leftrightarrows \mathrm{Me^0}$$

$$\text{Ок.} + n\mathrm{e} \leftrightarrows \text{Вос.}$$

При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод – раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы $[\text{Ок.}],[\text{Вос.}]$ – потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста

$$E = E^{\text{o}} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}, \tag{4.6}$$

где E^{o} – стандартный электродный потенциал, В.

4.4.1. Индикаторные электроды в потенциометрии

Известны два основных типа индикаторных электродов для потенциометрических измерений:

1) металлические электроды;

2) мембранные (ионоселективные) электроды.

Металлические электроды

Индикаторные электроды можно изготовить из различных металлов, способных давать обратимые полуреакции, например, из серебра, меди, ртути, свинца и кадмия. Потенциалы этих металлов воспроизводимы и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе. Такие металлы, как железо, никель, вольфрам, кобальт и др,. непригодны для изготовления индикаторных электродов, поскольку для них характерны невоспроизводимые потенциалы, связанные с образованием оксидных слоев на их поверхности, кристаллической деформацией в их структурах и т. д. Чаще всего используют *электроды первого рода и электроды второго рода*.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла: серебро, опущенное в раствор нитрата серебра; медь, погруженная в раствор сульфата меди. Потенциал электрода первого рода зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в электродной реакции переноса электронов:

$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag^{o},$$

$$Cu^{2+} + 2\,e \rightarrow Cu^{o}.$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и в малорастворимом соединении:

$$A^{n-} \mid MeA, Me.$$

Электродную реакцию и равновесный потенциал в такой системе можно записать следующим образом:

$$MeA + ne = Me + A^{n-}$$

$$E = E^{o}_{MeA/A^{n-}} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{a_{MeA}}{a_{A^{n-}} \cdot a_{Me}} = E^{o}_{MeA/A^{n-}} - \frac{0,059}{n}\lg a_{A^{n-}}. \quad (4.7)$$

С помощью электродов второго рода измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона. Например, потенциал серебряного электрода будет правильно отражать концентрацию хлорид-ионов в растворе, насыщенном хлоридом серебра. Эти электроды широко используются и как электроды сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов.

Мембранные (ионоселективные) электроды

По определению ИЮПАК, «ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от lg*a* определяемого иона в растворе».

В мембранных электродах происходит обмен не электронов, а заряженных частиц (ионов) между раствором и мембраной электрода. Мембрана разделяет два раствора – внутренний и внешний, находящиеся в контакте с поверхностями мембраны. Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона, проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то в мембране возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов. Чтобы измерить мембранный потенциал, необходимо обеспечить контакт с внутренним раствором (используют вспомогательный электрод) и с внешним раствором (применяют электрод сравнения).

Согласно рекомендациям ИЮПАК различают:

1) *первичные ионоселективные электроды* – электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклянные);

2) *электроды с подвижными носителями* – положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с нейтральными переносчиками);

3) *сенсибилизированные* (*активированные*) *электроды* – газочувствительные, ферментные.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготовляют из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3, Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ (Ag_2S + AgCl, Ag_2S + CuS). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решетки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3, Ag_2S, Ag_2S + CuS) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.

Превосходным электродно-активным кристаллическим веществом является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью ($K_s \sim 10^{-51}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением. Мембрану можно изготовить из прессованного поликристаллического сульфида серебра или из пластинки монокристалла. Низкое электрическое сопротивление позволяет использовать сульфид серебра в качестве инертной токопроводящей матрицы при изготовлении электрода, селективного к ионам меди (на основе гомогенной смеси CuS и Ag_2S), свинца (на основе смеси Ag_2S и PbS) и других электродов.

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является F^--селективный электрод. Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твердым контактом), они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором.

Электроды с жесткой матрицей. Широко известным примером электрода с жесткой матрицей является **стеклянный электрод** для измерения pH растворов. Он состоит из стеклянного шарика (мембрана) диаметром 15…20 мм с толщиной стенок 0,06…0,1 мм, изготовленного из стекла особого состава, например, стекла марки «корнинг»: 22 % Na_2O, 6 % CaO, 72 % SiO_2. Внутрь шарика заливается раствор с определенным значением pH (0,01 моль/л HCl) и погружается электрод сравнения (хлоридсеребряный), рис. 4.1. Мембрана отделяет внутренний раствор от анализируемого раствора, куда помещается еще один электрод сравнения:

Электрод сравнения 1		Внешний анализируемый раствор $[H^+] = a_1$	Стеклянная мембрана	Внутренний раствор $[H^+] = a_2$	Электрод сравнения 2

Ионообменную реакцию можно записать в виде

$$\underset{\text{раствор}}{H^+} + \underset{\text{тв.}}{Na^+Gl^-} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Na^+} + \underset{\text{тв.}}{H^+Gl^-}$$

Она сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl).

Потенциал стеклянного электрода определяется уравнением Нернста

$$E = K + 0,059 \lg \frac{a_{1(\text{внешн. раствор})}}{a_{2(\text{внутр. раствор})}}. \qquad (4.8)$$

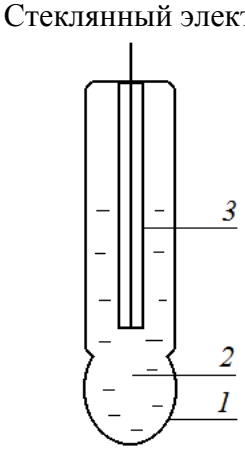


Рис. 4.1. Стеклянный электрод: *1* – стеклянная мембрана;
2 – внутренний раствор с известным значением pH; *3* – электрод сравнения

На внешней поверхности стекла потенциал зависит от активности ионов водорода во внешнем анализируемом растворе (a_1). На внутренней поверхности стекла также возникает потенциал, который остается постоянным во внутреннем растворе с постоянной активностью ионов водорода (a_2), и, таким образом, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, а, следовательно, зависит от pH внешнего раствора:

$$E = K + 0,059 \lg a_1 = K + 0,059 \lg\left[H^+ \right] = K - 0,059 \text{pH} \qquad (4.9)$$

Константа *K* учитывает потенциалы обоих электродов сравнения во внутреннем и внешнем растворах; граничный потенциал, возникающий на поверхности разделов: внешний раствор – гель, гель – внутренний раствор; диффузионный потенциал, связанный с различием в подвижности ионов водорода и ионов щелочных металлов в мембране; потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических взаимодействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны.

Для устранения влияния потенциала асимметрии на результаты измерения pH проводят систематическую калибровку стеклянного электрода по стандартным буферным растворам с известными значениями. Существование *потенциала асимметрии* доказано неравенством потенциала электрода нулю при погружении его в раствор, идентичный внутреннему. Причины его появления заключаются в различии структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, возникающего

за счет улетучивания некоторых компонентов при изготовлении шарика. Потенциал асимметрии может достигать величины, соответствующей одной единице pH. В процессе эксплуатации электрода он продолжает изменяться, так как электрод гидратируется, дегидратируется, протравляется, загрязняется компонентами раствора. Правильные результаты можно получить только при регулярной градуировке электрода по стандартным буферным смесям (табл. 4.2). При измерении pH со сравнительно невысокой точностью можно использовать один раствор, но для более точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам. Буферные смеси характеризуются внутренней согласованностью, т. е. электрод, градуированный по раствору с pH 3,557, обязан показать, например, pH 4,004 в растворе бифталата калия.

Таблица 4.2

Стандартные буферные смеси для градуировки стеклянного электрода

Состав буферной смеси	pH (25 °C)
Гидротартрат калия (насыщ.)	3,557
$KHC_4H_4O_6$ (0,05 моль/л)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 моль/л)	4,004
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 (0,025 моль/л)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695 моль/л) + NaH_2PO_4 (0,0343 моль/л)	7,415
$Na_2B_4O_7$ (0,01 моль/л)	9,183
$NaHCO_3$ + Na_2CO_3 (0,025 моль/л)	10,014

Электроды на основе мембран с подвижными носителями имеют жидкие мембраны – раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере. Органический растворитель влияет на свойства электрода. Так, если для растворения кальциевой соли эфира фосфорной кислоты используют диоктилфенилфосфонат, то электрод пригоден для определения ионов кальция в присутствии 100-кратного количества магния. Но если растворителем является деканол-1, то электрод не способен различать кальций и магний. Современные конструкции подобных электродов выполняют на основе пластифицированных мембран. Для их изготовления электродно-активное вещество смешивают в определенных пропорциях с органическим растворителем и пластификатором, из полученной пленки вырезают диск нужного диаметра и приклеивают к тефлоновому корпусу.

Одним из лучших электродов такого типа является калий-селективный электрод с мембраной на основе «нейтрального переносчика» валиномицина, пригодный для опредления калия в присутствии

104-кратного количества натрия. Столь высокая селективность обусловлена удивительным соответствием размера внутренней полости циклической молекулы валиномицина диаметру иона калия. Поэтому калий прочно удерживается в полости за счет ион-дипольных взаимодействий с кислородом валиномицина.

Электроды с газочувствительными мембранами. В этих электродах используется газопроницаемая мембрана. Она изготавливается чаще всего из гидрофобного пластика, должна быть тонкой и микропористой, сквозь нее не должны проходить вода и электролиты вследствие ее водоотталкивающих свойств. Поры мембраны заполнены только воздухом или другими газами. Если раствор, содержащий газообразное определяемое вещество (например, SO_2), контактирует с мембраной, то SO_2 переходит в поры мембраны.

Потенциал ячейки определяется в конечном итоге только концентрацией SO_2 во внешнем растворе. Определяются с помощью таких электродов следующие вещества: NH_3, SO_2 (H_2SO_3), NO_2, H_2S, CO_2 (H_2CO_3) и др.

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. В основе работы электрода лежит ферментативная реакция

определяемое вещество (*субстрат*) – *фермент – ион* (*молекула*),

в результате которой образуется частица, обусловливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только какую-то определенную реакцию.

4.4.2. Прямая потенциометрия

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста (4.6).

Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона.

Прямая потенциометрия широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометриче-

ский метод часто стали называть **ионометрическим методом** анализа, или **ионометрией**.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10^{-6} моль/л в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора может составлять всего 0,05–0,1 мл.

4.4.3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Из полученной кривой потенциометрического титрования находят эквивалентную точку и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов:

$$\left(C_{\text{н}} \cdot V\right)_1 = \left(C_{\text{н}} \cdot V\right)_2 . \qquad (4.10)$$

Виды кривых титрования приведены на рис. 4.2. Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (E) – объем титранта (V) (рис. 4.2, *а*). Это так называемая интегральная кривая потенциометрического титрования. 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 $\Delta E / \Delta V - V$ (рис. 4.2, *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. 4.2, *в* представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E / \Delta V^2$ – объем титранта V. Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой. В методе Грана (рис. 4.2, *г*) точка эквивалентности определяется по графику в координатах: $\Delta V / \Delta E - V$. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

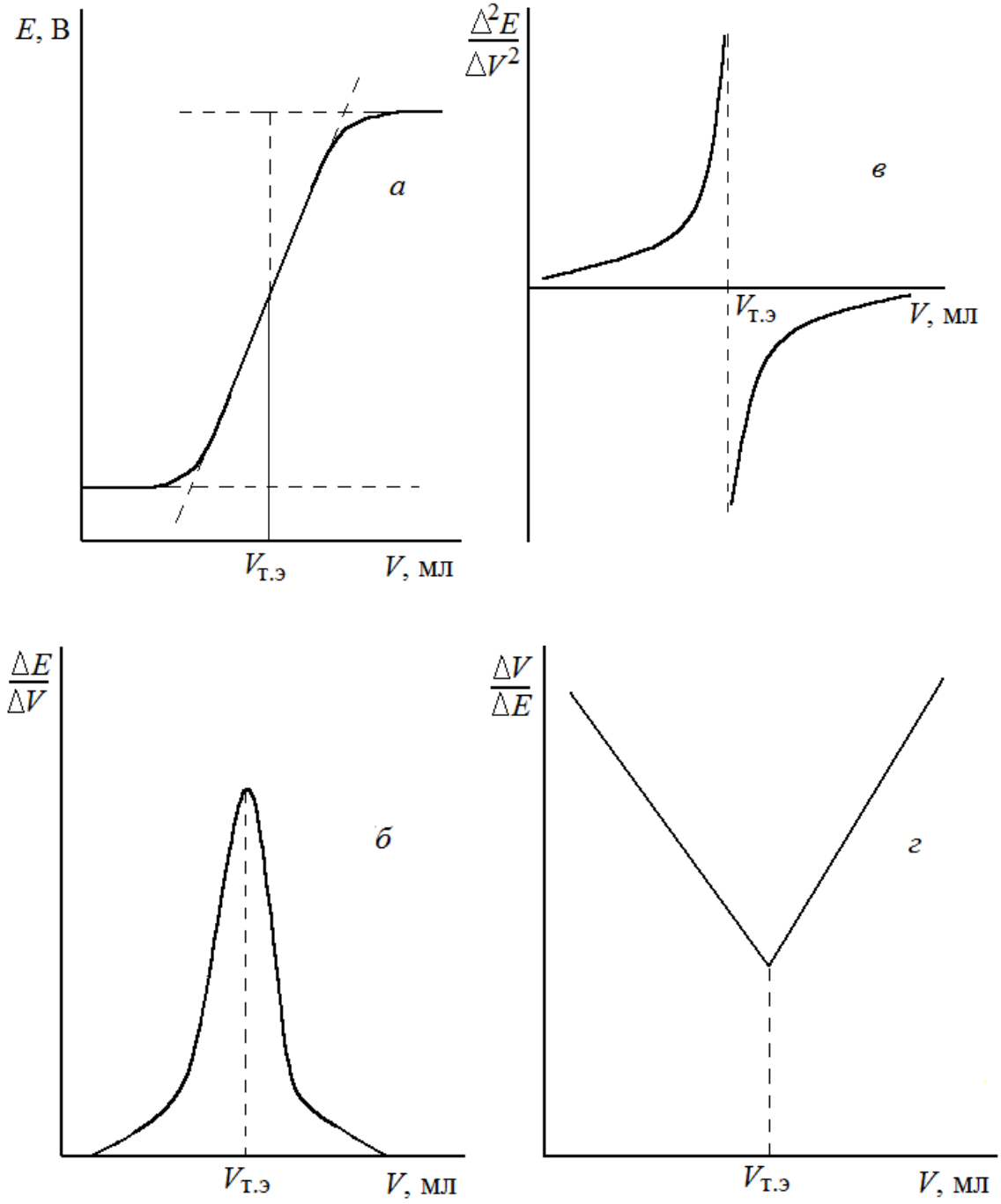


Рис. 4.2. Кривые потенциометрического титрования:
а – интегральная кривая; *б* – дифференциальная кривая;
в – кривая титрования по второй производной; *г* – кривая Грана

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций.

Кислотно-основное потенциометрическое титрование основано на химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного электрода чаще всего используется стеклянный электрод. Метод позволяет провести количественное определение кислот в их смеси, если констан-

ты их диссоциации различаются не менее, чем на три порядка (например, смесь соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе в связи с отсутствием двух скачков титрования, но его удается провести в ацетоне.

Комплексонометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (lll) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым электродом и т. д., а также ртутного электрода.

Потенциометрическое титрование по типу осаждения. Индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Например, можно определять галогенид-ионы (Cl^-, Br^-, I^-) на серебряном электроде титрованием нитратом серебра. По методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. В качестве индикаторных электродов используются инертные электроды из платины, золота, ртути, серебра. Выбранный металл должен быть инертным по отношению к веществам, участвующим в реакции, и служить только для переноса электронов.

Все большее значение приобретает проведение редокс-титрования в органических растворителях. Одним из таких методов является определение воды по методу Фишера.

4.4.4. Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ

Потенциометрические измерения часто используются для исследования реакций в растворе, определения констант равновесия и различных характеристик вещества. По данным потенциометрических измерений вычисляют константы диссоциации кислот и оснований, константы устойчивости координационных соединений, произведение растворимости, рассчитывают тепловые эффекты и другие термодинамические характеристики процессов в растворе.

Например, константу диссоциации слабой кислоты можно определить по экспериментально измеренным значениям pH растворов известной концентрации или по кривой титрования данной кислоты щелочью, строя график в координатах pH – V щелочи (рис. 4.3).

До точки эквивалентности в растворе существует буферная смесь из слабой кислоты и ее соли, и pH рассчитывается по формуле

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_{\text{кисл}} - \lg\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}. \qquad (4.11)$$

При титровании кислоты щелочью в точке, где прореагировала половина исходного количества кислоты (1/2 $V_{\text{т.э.}}$), концентрация кислоты равна концентрации соли:

$$\lg\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 0 \quad \mathrm{pH} = \mathrm{pK}_{\text{кисл}}. \qquad (4.12)$$

Графически из кривой потенциометрического титрования находят точку эквивалентности, а по оси абсцисс – соответствующий ей объем титранта ($V_{\text{т.э.}}$). Затем находят значение $1/2V_{\text{т.э.}}$ и соответствующее ему значение pH, которое численно равно pK кислоты.

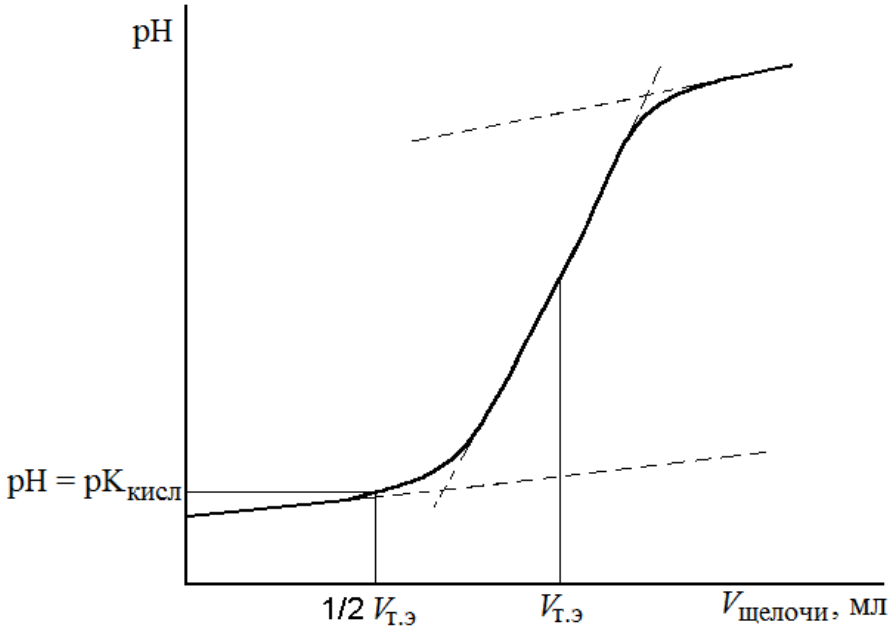


Рис. 4.3. Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

Потенциометрические измерения сравнительно легко могут быть автоматизированы. Имеется ряд автоматических приборов для потенциометрического титрования – **автотитраторы**.

Прямая потенциометрия широко применяется в агрохимических и почвенных лабораториях для определения pH мутных и окрашенных растворов, химическом контроле пищевых продуктов, в биологических и медицинских исследованиях.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала индикаторного электрода после добавления титранта, а также необходимость делать большое число отсчетов при титровании.

4.5. Вольтамперометрические методы анализа

Вольтамперометрия включает группу электроаналитических методов, основанных на изучении поляризационных или вольт-амперных кривых, получаемых с помощью маленького легкополяризуемого электрода, погруженного в анализируемый раствор, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

Исторически вольтамперометрия получила развитие с момента открытия **полярографии** чешским ученым Я. Гейровским в 1920 г. Позже Гейровский с сотрудниками применили принцип полярографии для обнаружения конечной точки в титриметрическом анализе; этот метод известен как амперометрическое титрование. В 1959 г. Гейровский был удостоен Нобелевской премии в области химии.

В последние годы развиты многочисленные модификации полярографического метода анализа, например: дифференциальная импульсная полярография, метод инверсионной вольтамперометрии и др.

4.5.1. Полярография

В полярографии осуществляют регистрацию тока как функции линейно-меняющегося потенциала, наложенного на электрохимическую ячейку специальной конструкции. Графическое изображение этой зависимости представляет собой вольт-амперную кривую, называемую полярограммой (рис. 4.4).

Полярографическая ячейка состоит из индикаторного электрода (чаще всего ртутно-капающего), электрода сравнения и анализируемого раствора. Ртуть в ртутно-капающем электроде вытекает под действием силы тяжести из очень тонкого капилляра, при этом обеспечивается непрерывный поток идентичных капель с максимальным диаметром 0,5–1 мм; время жизни капли составляет 2–6 с. Ртутно-капающий электрод обычно служит катодом, а анодом – электрод сравнения.

В полярографии стараются устранить недиффузионные процессы, среди которых большое значение имеет миграция ионов из раствора к катоду под действием тока. Подавление миграционного тока достига-

ется введением в раствор в достаточной концентрации так называемого **индифферентного**, т. е. не принимающего участие в электродной реакции **фонового электролита**, содержащего ионы со значительно более отрицательным потенциалом выделения, чем у анализируемого иона. Катионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

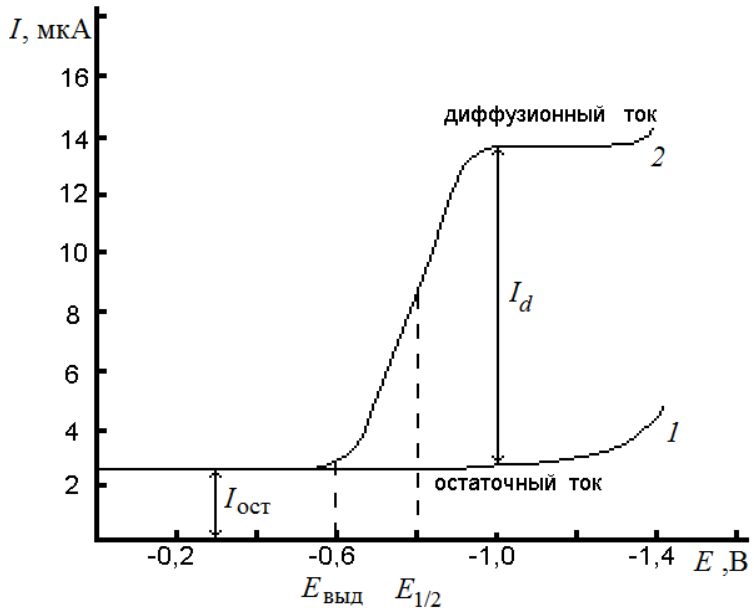


Рис. 4.4. Полярограмма 0,1 моль/л раствора KCl (*1*)
и раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cd^{+2} (*2*)

На рис. 4.4 представлены две полярограммы. Нижняя кривая (*1*) – полярограмма 0,1 моль/л раствора хлорида калия (фона); верхняя кривая (*2*) – полярограмма того же раствора, но в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л хлорида кадмия (деполяризатора). Резкий подъем на вольт-амперной кривой, называемый полярографической волной, возникает в результате реакции

$$Cd^{2+} + 2\,e + Hg \rightleftharpoons Cd\,(Hg).$$

Из полярограммы раствора, содержащего только индифферентный электролит 0,1 моль/л KCl, видно, что даже в отсутствие ионов кадмия через ячейку протекает небольшой ток, называемый **остаточным** ($I_{ост}$). Наличие остаточного тока обусловлено двумя причинами. Первая – восстановление следовых количеств примесей: следов растворенного кислорода, ионов тяжелых металлов, содержащихся в дистиллированной воде, в солях, служащих в качестве фонового электролита. Это так на-

зываемый фарадеевский ток (I_f). Второй причиной появления остаточного тока является **ток заряжения** I_c (или **конденсаторный ток**). Конденсаторный ток обусловлен наличием двойного электрического слоя на катоде, который образуется за счет ионов раствора в том случае, когда потенциал катода недостаточен для их разряда.

На начальном участке (кривая *2*) ток с изменением потенциала изменяется очень слабо. Это означает, что до начала электрохимической реакции ртутный электрод является почти идеально поляризуемым (ток не зависит от потенциала). Небольшой ток на этом участке – это остаточный ток.

Потенциал, при котором на полярограмме электроактивного вещества (Cd^{2+}) наблюдается возрастание тока по сравнению с кривой остаточного тока, называется **потенциалом выделения** ($E_{выд}$). С этого момента начинается электрохимическая реакция и рост тока как бы опережает рост потенциала электрода – электрод деполяризуется (потенциал не зависит от протекающего через ячейку тока). Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, и называют деполяризатором.

Сначала разряжаются частицы, наиболее богатые энергией, т. е. находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем частицы с меньшей энергией. Вокруг ртутной капли создается обедненный деполяризатором слой, в который из глубины раствора диффундируют ионы того же сорта. Но обычно скорость электрохимической реакции выше скорости диффузии. Поэтому устанавливается стабильное динамическое равновесие между силой тока (I), градиентом концентрации (dc/dx) и толщиной диффузионного слоя δ, при котором все ионы деполяризатора, достигшие поверхности электрода, немедленно восстанавливаются и ток достигает предельного значения. То есть любая полярографическая волна характеризуется областью, в которой ток после резкого увеличения становится практически не зависящим от наложенного напряжения; его называют **предельным током**. Предельный ток возникает в результате ограничения скорости, с которой деполяризатор может быть доставлен к поверхности микроэлектрода. При строгом контроле экспериментальных условий эта скорость определяется скоростью диффузии деполяризатора. Предельный ток, контролируемый диффузией, называется **диффузионным током** (I_d). Обычно диффузионный ток прямо пропорционален концентрации реагирующего вещества (деполяризатора), и эта зависимость является основой количественного полярографического анализа.

Связь I_d с концентрацией иона $C_м$ выражается уравнением Ильковича

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_{\text{м}}, \qquad (4.13)$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с; t – время образования капли (период капания).

Произведение $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ называется характеристикой капилляра.

В упрощенном варианте уравнение (4.13) можно представить в виде

$$I_d = KC. \qquad (4.14)$$

Другой важной характеристикой полярограммы является **потенциал полуволны** ($E_{1/2}$) – потенциал, при котором ток равен половине величины диффузионного тока. $E_{1/2}$ не зависит от силы тока и концентрации восстанавливающегося иона. Потенциал полуволны является **качественной характеристикой** иона, т. е. зависит от его природы. Определение $E_{1/2}$ составляет основу качественного полярографического анализа. Значение $E_{1/2}$ для одного и того же иона зависит от природы, концентрации и pH фонового электролита, наличия в растворе комплексообразователей. Например, в 1,0 моль/л растворе KCl $E_{1/2}\left(\text{Pb}^{2+}\right) = -0{,}44$ В, в 1,0 моль/л растворе NaOH $E_{1/2}\left(\text{Pb}^{2+}\right) = -0{,}76$ В.

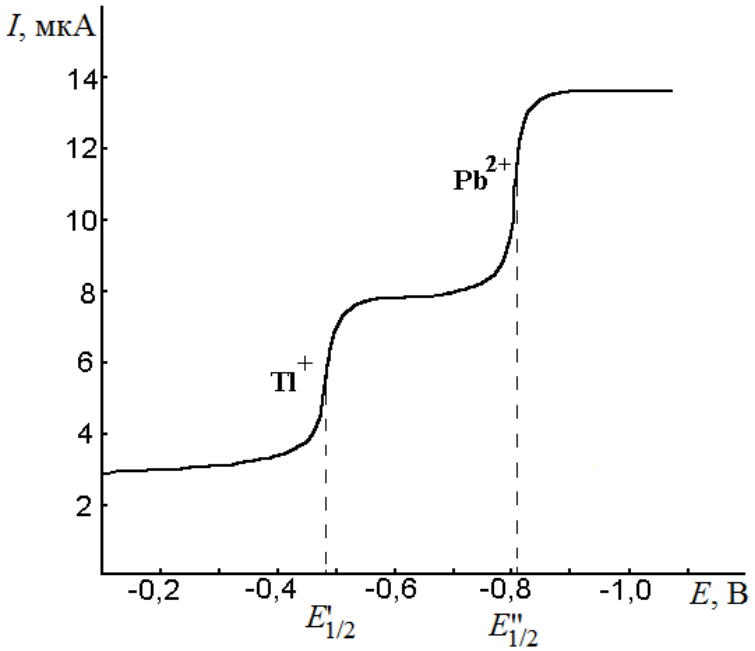


Рис. 4.5. Полярограмма раствора, содержащего Tl^{+}, Pb^{2+} в 1,0 моль/л растворе NaOH

Если в растворе находится несколько ионов, потенциалы полуволн которых различаются на 100 мВ и больше, то на полярограмме будет не одна волна, а несколько – по числу восстанавливающихся ионов (рис. 4.5). Можно получить полярографический спектр ионов и затем по измеренному $E_{1/2}$ идентифицировать неизвестное вещество.

Полярограммы, изображенные на рис. 4.4 и 4.5, несколько идеализированы, т. к. на них не видны осцилляции тока, вызванные периодическим отрывом капель ртути. Кроме того, на полярограммах нередко возникают максимумы различной формы, мешающие определению истинного потенциала полуволны и силы тока, так называемые максимумы 1 и 2 рода, связанные с гидродинамическими явлениями в растворе и с адсорбционными процессами. Максимумы 1 и 2 рода подавляют введением поверхностно-активных веществ (желатина, агар-агара и т. д.).

Количественный анализ в полярографии основан на уравнении Ильковича (4.13) с использованием градуировочного графика, метода стандартных растворов и метода добавок.

Градуировочный график строят по данным полярографирования нескольких стандартных растворов. На оси ординат откладывают величину диффузионного тока (высота волны), а по оси абсцисс – концентрацию анализируемого вещества. Градуировочный график должен представлять прямую линию, проходящую через начало координат. Метод дает точные результаты при условии строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и неизвестной пробы.

В методе стандартных растворов в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов и по уравнению рассчитывают неизвестную концентрацию

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}, \qquad (4.15)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора; h_x, $h_{\text{ст}}$ – высоты волн анализируемого и стандартного растворов.

Широко используется в полярографии **метод добавок**. Сначала регистрируется полярограмма исследуемого раствора, затем к раствору добавляется известное количество стандартного раствора $C_{\text{ст}}$ и снова регистрируется полярограмма. Концентрация исследуемого раствора C_x находится по уравнению

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}+x} - h_x}, \qquad (4.16)$$

где h_x – высота волны исследуемого раствора; $h_{ст+x}$ – высота волны исследуемого раствора с добавкой стандартного вещества.

Вещества, способные окисляться на аноде или восстанавливаться на катоде, могут быть определены методом полярографии. К ним относятся различные катионы металлов: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Tl^{+}, Fe^{3+} и др.; анионы: Br^{-}, IO_3^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^{-}, NO_2^{-} и т. д.

В аналитических целях можно определять вещества в диапазоне концентраций 10^{-6}–10^{-3} моль/л, наиболее часто определяемые концентрации 10^{-4}–10^{-3} моль/л. Погрешность полярографического анализа обычно составляет ≈ 2 %.

Полярографические методы широко используются для определения металлов в рудах, концентратах, сплавах и иных природных и технических объектах. Существенное практическое значение имеет определение CrO_4^{2-}, IO_3^{-}, MoO_4^{2-}-ионов. Широко используется полярографический метод для анализа биологических материалов: крови, сыворотки и т. д.

Известно большое число органических соединений, способных восстанавливаться на ртутном электроде. К ним относятся альдегиды, *a*- и *β*-ненасыщенные кетоны, нитро- и нитрозосоединения, углеводороды с сопряженными двойными и тройными связями, многоядерные углеводороды, галогенопроизводные кислоты, пероксиды. Электроактивность этих соединений обусловлена наличием одной или нескольких функциональных групп, восстанавливающихся в интервале потенциалов поляризации ртутного электрода. Многие органические соединения, а также их комплексы с переходными элементами снижают перенапряжение водорода на ртутном электроде. В результате возникают каталитические водородные токи, величина которых в строго контролируемых условиях пропорциональна концентрации катализатора – вещества, снижающего перенапряжение водорода. Катализаторами могут быть многие азот- и серосодержащие органические соединения. Несмотря на все перечисленные сложности, полярография пригодна для количественного определения многих органических соединений в весьма сложных объектах. Есть и прямые методы определения электроактивных веществ (определяют следы $C_6H_5NO_2$ в анилине), и косвенные методы, основанные, например, на измерении степени подавления полярографических максимумов. Так можно оценивать молекулярные массы продуктов гидролиза крахмала или определять степень загрязнения различных вод природными и синтетическими ПАВ. Современные фармакопеи многих развитых стран рекомендуют полярографические методы

определения лекарственных препаратов – алкалоидов, гормонов, антибиотиков, витаминов.

Полярографию наряду с другими методами с успехом используют для изучения структуры органических соединений. Легкость протекания процесса электровосстановления, численно выражаемая величиной $E_{1/2}$, зависит от распределения электронной плотности в молекуле и для данной электроактивной группы может в довольно широких пределах изменяться в зависимости от положения ее в молекуле, от геометрии молекулы и от влияния других заместителей. Поэтому в серии родственных соединений величина $E_{1/2}$ характеризует электронное и стерическое взаимодействие с электрохимически неактивной частью молекулы и является источником информации о реакционной способности соединения. Эмпирические правила о взаимосвязи $E_{1/2}$ со строением молекулы были сформулированы еще в 30-х гг.: во-первых, восстановление идет тем легче, чем длиннее система сопряженных связей (это четко прослеживается, например, для альдегидов общей формулы $CH_3(CH{=}CH)_nCHO$ с n = 1–5), и, во-вторых, чем больше электрофильных групп содержится в молекуле органического соединения, тем легче оно восстанавливается. Для приблизительной оценки влияния заместителей эти правила используют и сейчас.

Величина $E_{1/2}$ дает ценную информацию при выборе условий проведения электросинтеза органических соединений. Интерес к этому методу велик, т. к. во многих случаях удается, не используя дорогих химических реактивов, получить продукт высокого качества.

4.5.2. Амперометрическое титрование

Полярографический метод можно применить для определения точки эквивалентности в титриметрических методах анализа, если хотя бы один из участников реакции или ее продукт окисляется или восстанавливается на микроэлектроде. Это так называемый метод амперометрического титрования

В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива регистрируют величину диффузионного тока при постоянном потенциале индикаторного электрода. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах: величиина диффузионного тока – объем титранта ($I_d - V$) и графически находят точку эквивалентности (рис. 4.6).

В качестве индикаторных электродов в амперометрическом титровании обычно применяют платиновые, графитовые и другие твердые электроды, чаще всего вращающиеся.

В амперометрическом титровании необходимо различать электрохимическую реакцию, протекающую на границе раздела электрод – раствор, и химическую реакцию, протекающую в растворе между определяемым веществом и титрантом.

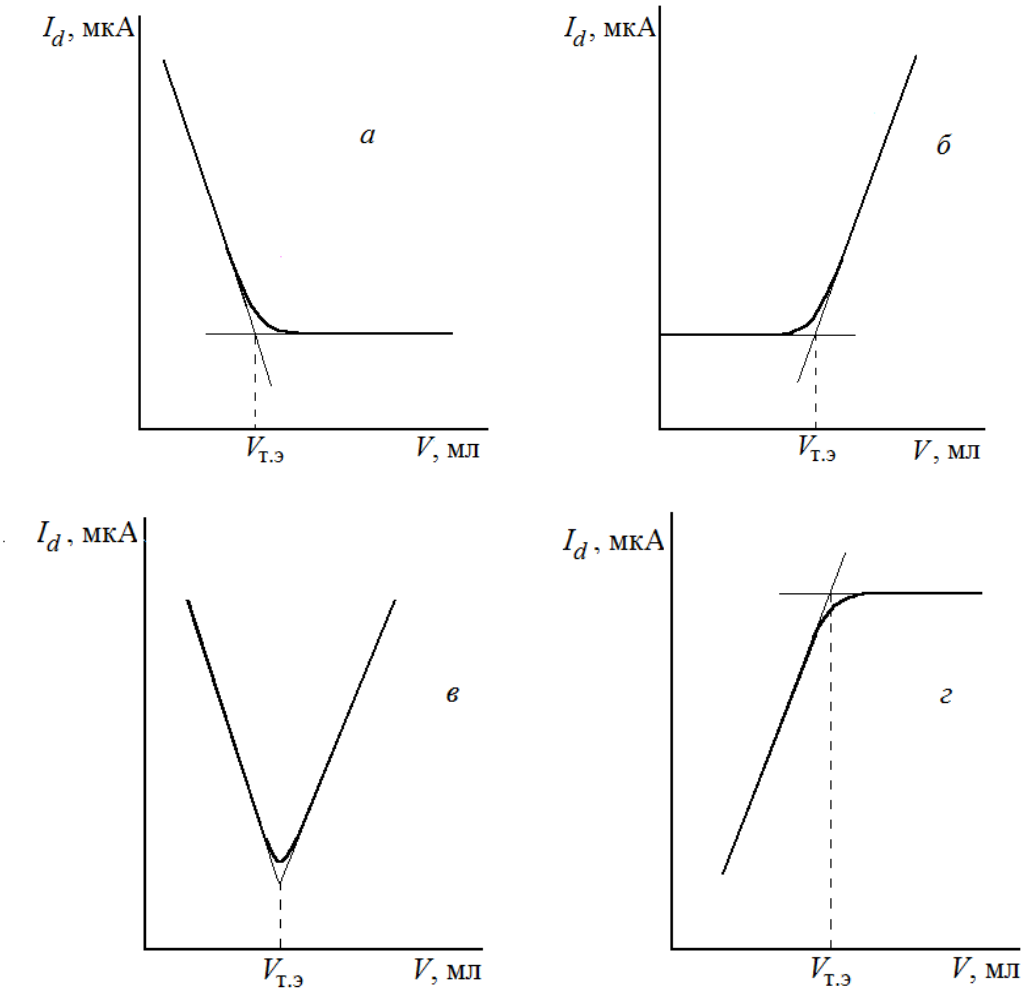


Рис. 4.6. Виды кривых амперометрического титрования:
а – по диффузионному току определяемого вещества; *б* – по диффузионному току титранта; *в* – по диффузионному току определяемого вещества и титранта; *г* – по диффузионному току продукта реакции

Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию: определяемое вещество, титрант или продукт реакции. Различают следующие типы кривых амперометрического титрования:

1. Титрование по диффузионному току определяемого вещества.
Вид кривой приведен на рис. 4.6, *а*.

Пример. При титровании раствора, содержащего Ag^+, иодидом калия используется процесс восстановления ионов серебра на платиновом

вращающемся катоде. В ходе титрования сила тока I_d уменьшается, т. к. концентрация ионов серебра в растворе падает в результате образования осадка AgI, а после достижения точки эквивалентности остается постоянной.

2. Титрование по диффузионному току титранта.

Пример. При титровании раствора, содержащего Ag^+, иодидом калия используется процесс анодного окисления иодид-иона. В этом случае концентрация иодид-иона в растворе увеличивается после достижения точки эквивалентности; это приводит к возрастанию силы тока I_d. Кривая амперометрического титрования по диффузионному току титранта приведена на рис. 4.6, *б*.

3. Титрование по диффузионному току определяемого вещества и титранта.

До точки эквивалентности диффузионный ток уменьшается с уменьшением концентрации определяемого вещества. После точки эквивалентности диффузионный ток возрастает с увеличением концентрации титранта в растворе (рис. 4.6, *в*).

Пример. Титрование Pb^{2+} на ртутно-капающем электроде раствором дихромата калия. В растворе протекает химическая реакция:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 \downarrow + 2H^+ .$$

Электрохимические реакции при $E = -1{,}0$ В:

$$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb(Hg) ,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O .$$

4. Титрование по диффузионному току, обусловленному продуктом реакции титрования.

Пример. Титрование мышьяковой кислоты иодидом калия:

$$HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+ \rightarrow HAsO_3^{2-} + I_2 + H_2O .$$

В ходе химической реакции образуется свободный йод (продукт реакции), концентрация которого возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянной. Диффузионный ток восстановления свободного йода до иодид-иона на платиновом электроде возрастает до точки эквивалентности при $E = -0{,}05$ В по реакции

$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^- .$$

Вид кривой приведен на рис. 4.6, *г*.

Точка эквивалентности во всех случаях находится графически как точка пересечения соответствующих прямых (см. рис. 4.6).

В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Многие анионы (Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и др.) титруются солью свинца при потенциале $E = -0{,}4$ В, при этом регистрируется ток восстановления Pb^{2+} на ртутном капающем электроде.

В реакциях осаждения часто применяется осаждение органическими реагентами: 8-оксихинолином, купфероном, диметилглиоксимом и др., причем титрование можно проводить как по току восстановления катиона, так и по току органического реагента.

Широко используется в амперометрическом титровании реакция образования этилендиаминтетраацетатных комплексов с различными катионами: Bi^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}.

При амперометрическом титровании с использованием реакций окисления–восстановления в качестве титрантов используют $K_2Cr_2O_7$; $Ce(SO_4)_2$; $KBrO_3$ и I_2 для определения восстановителей; $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ – для определения окислителей.

Для амперометрического титрования характерна экспрессность, его можно проводить в разбавленных растворах (до 10^{-6}–10^{-5} моль/л), анализировать мутные и окрашенные растворы. Амперометрическое титрование характеризуется более высокой чувствительностью, чем полярография. Несложное аппаратурное оформление и простота в обращении также выгодно отличают этот метод от других.

Амперометрическое титрование применяется для определения катионов и анионов в различных технических и природных объектах, минеральном сырье, природных водах, промышленных растворах, продуктах металлургии и т. д., а также в анализе многих органических веществ.

4.5.3. Инверсионная вольтамперометрия

Сущность метода инверсионной вольтамперометрии заключается в выделении электролизом определяемого элемента из очень разбавленного раствора на стационарном индикаторном электроде (чаще всего на ртутной капле или тонкой пленке ртути) с последующим анодным растворением полученной амальгамы и регистрацией вольт-амперной кривой. Этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией.*

Процесс электролиза (накопления) проводят при постоянном потенциале, соответствующем предельному току ($E_э$), в перемешиваемом растворе фонового электролита. Анодное окисление полученной амальгамы осуществляют при линейно-меняющемся потенциале. Вольтамперная кривая имеет при этом форму пика (рис. 4.7).

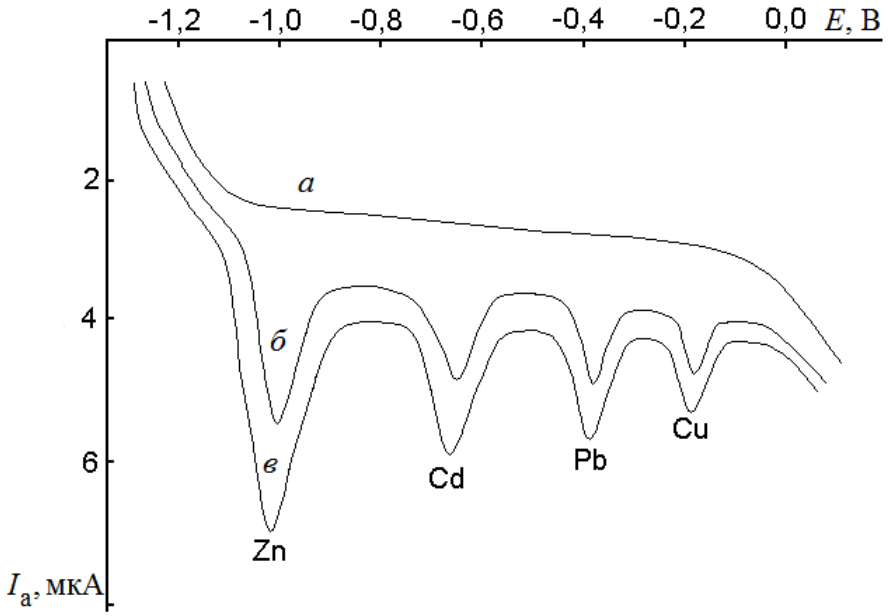


Рис. 4.7. Вольтамперограммы раствора, содержащего Zn^{2+}; Cd^{2+}; Pb^{2+}; Cu^{2+} на фоне 0,1 моль/л KCl. $E_э$ = –1,2 В (относительно насыщенного каломельного электрода); время электролиза: $\tau_э$ = 3 мин;
а – вольтамперограмма фонового раствора 0,1 моль/л KCl; *б* – вольтамперограмма раствора, содержащего элементы неизвестной концентрации; *в* – вольтамперограмма раствора (*б*) после добавки стандартных растворов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} известной концентрации

Так как определяемое вещество переходит при электролизе из достаточно большого объема раствора в достаточно маленький объем ртутной капли, концентрация его на поверхности электрода на несколько порядков выше, чем в растворе, т. е. происходит его концентрирование, что приводит к повышению анодного тока окисления по сравнению с током электролиза. Чувствительность метода инверсионной вольтамперометрии на 2–3 порядка выше, чем в полярографии. Этим методом можно определять концентрации веществ в диапазоне 10^{-8}–10^{-6} моль/л, а в некоторых случаях до 10^{-10}–10^{-9} моль/л.

При электролизе происходит выделение ионов металла на ртути с образованием амальгамы ртути по реакции

$$Me^{n+} + ne + Hg \rightarrow Me\,(Hg).$$

При использовании твердых электродов в стадии концентрирования происходит выделение определяемого элемента в виде металла:

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^{o}$$

или образование концентрата (осадков оксидов, гидроксидов металла, химических и интерметаллических соединений с компонентами раствора или материала электрода). Например:

$$2VO_3^- + 3H_2O + 4e = V_2O_3\,(\text{тв.}) + 6OH^-,$$

$$3Cu^{2+} + 2As^{3+} + 12\ e = Cu_3As_2.$$

В анодном процессе происходит окисление амальгамы металла, выделенного металла или полученного концентрата:

$$Me(Hg) - ne \rightarrow Me^{n+},$$

$$Me^{o} - ne \rightarrow Me^{n+}.$$

Регистрируемые анодные пики на вольтамперограмме (рис. 4.7) позволяют проводить качественный и количественный анализ. Высота пика (величина максимального тока окисления) пропорциональна концентрации определяемых компонентов в растворе, а потенциал пика $E_{\text{п}}$ характеризует природу определяемого элемента.

В табл. 4.3 приведены значения потенциалов анодных пиков некоторых ионов металлов на фоне 0,1 моль/л HCl.

Таблица 4.3

Значения потенциалов анодных пиков
некоторых ионов металлов на фоне 0,1моль/л HCl

Ион металла	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Tl^{+}	Zn^{2+}
$E_{\text{п}}$, В	–0,03	–0,25	–0,45	–0,65	–0,70	–1,0

Влияние различных факторов на величину анодного пика для ртутного сферического электрода рассматривает параметрическая теория А.Г. Стромберга.

В основе этой теории лежит уравнение, отражающее связь анодного пика с концентрацией вещества в растворе:

$$I = K_{\text{а}} \cdot \frac{S}{\nu} \cdot V \cdot C_{\text{о}} \left(1 - e^{-\text{в}}\right); \qquad (4.17)$$

$$B = \frac{K_э}{nF} \cdot S \cdot \frac{\tau}{V}, \qquad (4.18)$$

где I – величина анодного тока, А; C_o – концентрация ионов определяемого элемента в растворе, моль/л; S – поверхность ртутного электрода, см^2; V, υ – объемы раствора и ртутной капли, соответственно, см^3; $K_э$, K_a – коэффициенты электролиза и анодного пика; τ – время электролиза, с; n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – число Фарадея: F = 96500 Кл/моль.

Как следует из уравнений (4.17) и (4.18), высота анодного пика прямо пропорциональна концентрации ионов в растворе C_o, времени электролиза и зависит от величин $K_э$, K_a, соотношения объема раствора и объема ртутной капли.

Коэффициент электролиза $K_э$ является функцией следующих параметров:

$$K_э = f\left(n, D, E_э, w\right), \qquad (4.19)$$

где w – скорость конвективного перемешивания раствора на границе с поверхностью электрода; D – коэффициент диффузии иона в растворе.

Величина $K_э$ возрастает с увеличением скорости перемешивания раствора до определенного предела.

Зависимость величины анодного тока от потенциала электролиза имеет форму полярографической волны. Для установления количества определяемого иона в растворе используют градуировочный график или метод добавок стандартного раствора.

Существует второой вариант метода – *катодная инверсионная вольтамперометрия.* В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления марганца (II) марганца (IV). Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольамперометрию восстановления полученного продукта.

Ячейки, используемые в методе инверсионной вольтамперометрии, могут быть различной конструкции. Наиболее часто используется ячейка, изображенная на рис. 4.8.

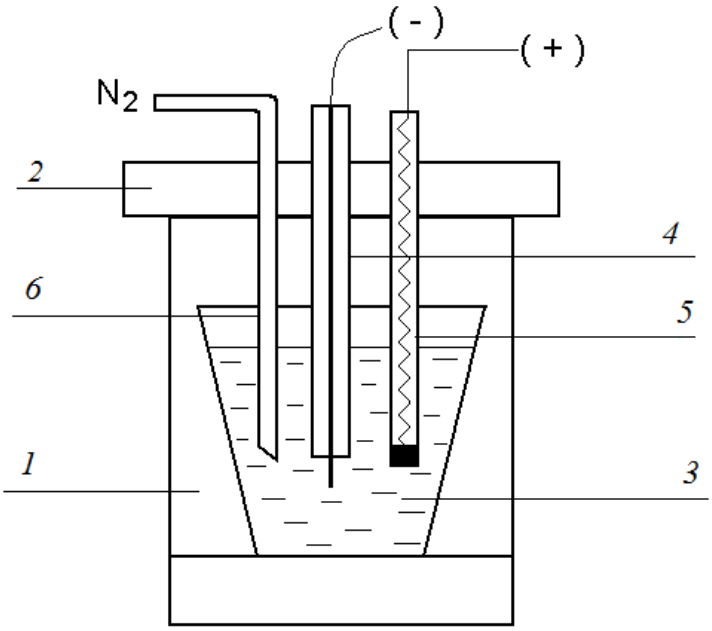


Рис. 4.8. Схема электрохимической ячейки:
1 – корпус ячейки; *2* – съемная крышка с отверстиями; *3* – вставной кварцевый стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами; *4* – индикаторный электрод; *5* – электрод сравнения; *6* – трубка для ввода в фоновый электролит инертного газа

В стакан со съемной крышкой помещается кварцевый стаканчик с раствором фонового электролита. Через отверстие в крышке в ячейку вводятся 2 электрода: индикаторный и электрод сравнения, а также стеклянная трубочка для пропускания инертного газа.

Электроды. В качестве индикаторных электродов используются: стационарная ртутная капля на серебряной подложке (РКЭ); ртутно-пленочные электроды (РПЭ) – пленка ртути, осажденная на серебряной проволочке; графитовые электроды (ГЭ); ртутно-графитовые электроды (РГЭ) – тонкая пленка ртути на графитовой подложке; металлические электроды и др.

В качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), хлоридсеребряный или другие типы электродов.

Для получения воспроизводимых вольт-амперных кривых необходимо проводить очистку поверхности электрода перед регистрацией каждой вольтамперограммы. Используют следующие методы очистки:

а) механическую (полировка тонкой наждачной и фильтровальной бумагой;

б) химическую (обработка концентрированной азотной кислотой при нагревании);

в) электрохимическую (выдерживание электрода в течение некоторого времени при высоком положительном или отрицательном потенциале или проведение циклической поляризации в широком интервале потенциалов).

Ртутный электрод в виде висящей капли применяют для определения ионов металлов, хорошо растворимых в ртути (ионов таллия, меди, кадмия, свинца, цинка, индия и др.), или анионов, образующих малорастворимые соединения с ртутью (сульфид, тиоцианат, иодид, бромид, хлорид ионов).

На поверхности графитовых и стеклоуглеродных электродов можно концентрировать ионы многих металлов, восстанавливающихся при не слишком высоких потенциалах.

Пленочные ртутно-графитовые электроды позволяют получать более воспроизводимые результаты, чем электроды из чистого графита. Преимущество пленочных электродов перед стационарным капельным электродом состоит в том, что сконцентрированный в течение одного и того же времени металл собирается в тонком слое ртути, покрывающей графит. В процессе анодного растворения практически весь сконцентрированный металл переходит в раствор. В случае ртутной капли заметная часть металла диффундирует вглубь ртутной капли и не участвует в процессе анодного растворения.

Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, поэтому их можно существенно изменить, нанеся на поверхность тонкий слой вещества-модификатора. Такие электроды называют химически *модифицированными*. Для нанесения модификатора используют либо хемосорбцию, либо сшивку модификатора с поверхностью электрода ковалентной связью. Удобным материалом для изготовления модифицированных электродов является графит. Графитированный электрод состоит из гигантских слоев конденсированных ароматических колец, на поверхности которых содержатся различные функциональные группы. Число их невелико и они, скорее всего, сконцентрированы вдоль дефектов поверхности и образуют границу поверхности. Высокая плотность *п*-электронов способствует сильному хемосорбционному взаимодействию, особенно с ненасыщенными соединениями.

По сравнению с обычным электродом химически модифицированный электрод обеспечивает более высокую скорость электродного процесса, обладает более высокой селективностью, более высокой чувствительностью определения.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия

Современная разновидность инверсионной вольтамперометрии. Метод основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Таким образом можно концентрировать многие органические вещества, а также ионы металлов в виде комплексов с органическими лигандами, особенно азот- и серосодержащими. Концентрирование проводят в течение строго контролируемого времени при потенциале максимальной адсорбции.

В качестве индикаторных электродов пригодны и стационарный ртутный электрод, и электроды из угольных материалов. Особенно хороши для этих целей химически модифицированные электроды; наличие реакционных групп, закрепленных на электроде, способствует концентрированию определяемого вещества исключительно на поверхности электрода, и в результате чувствительность определения повышается. Удается достичь пределов обнаружения на уровне 10^{-11}–10^{-10} моль/л.

Метод пригоден для определения органических и неорганических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

Основная область применения инверсионной вольтамперометрии: анализ следовых количеств веществ. Данный метод используется для определения $n \cdot 10^{-7}$–$n \cdot 10^{-5}$ % примесей в полупроводниках, люминофорах, особо чистых веществах в опто- и микроэлектронике, в контроле загрязнений окружающей среды, в анализе биологических и пищевых объектов.

4.6. Электрогравиметрия

В электрогравиметрическом анализе определяемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе выделившегося металла или его оксида на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде происходит восстановление:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{\circ},$$

а на аноде – окисление:

$$2Cl^{-} - 2e \rightarrow Cl_2 \ (г)$$

$$2OH^{-} - 2e \rightarrow 1/2O_2 + H_2O.$$

Основные законы электролиза установлены Фарадеем:

Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

При прохождении через раствор одного и того же количества электричества, на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества

$$m = \frac{Q \cdot M_э}{F} = \frac{\mathrm{I} \cdot t \cdot M_э}{96500}, \qquad (4.20)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г; Q – количество электричества, Кл; $M_Э$ – молярная масса эквивалента, г / моль; F – число Фарадея, F = 96500 Кл/моль; I – сила тока, А; t – время электролиза, с.

Под действием приложенного напряжения заряженные частицы (ионы) перемещаются к электродам. Однако их разряд, т. е. электролиз, начинается при достижении определенной величины напряжения, называемой напряжением разложения

$$E_{\text{разл}} = \left(E_{\text{а}} - E_{\text{к}}\right) + iR + \eta, \qquad (4.21)$$

где $\left(E_{\text{а}} - E_{\text{к}}\right)$ – ЭДС гальванического элемента; iR – омическое падение напряжения; η – перенапряжение анода и катода при выделении продуктов электролиза.

О причинах перенапряжения сказано выше в подразд. 4.3 (концентрационная, электрохимическая, фазовая поляризация).

Схема установки для проведения электролиза приведена на рис. 4.9.

Электролиз чаще всего проводят при постоянном токе. Для получения постоянного тока обычно используют выпрямитель переменного тока или батарею аккумуляторов *1*. Скользящий контакт *2* позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтметром V. Сила тока контролируется амперметром А.

При выделении металлов катод *5* обычно используют в виде платиновой сетки, анод *4* – в виде платиновой спирали или пластинки. При выделении оксидов знаки электродов меняются: платиновая сетка становится анодом, а спираль – катодом. Раствор перемешивается механической или магнитной мешалкой *3*.

В электрогравиметрических методах анализа кроме потенциала, силы тока важно контролировать ряд экспериментальных условий.

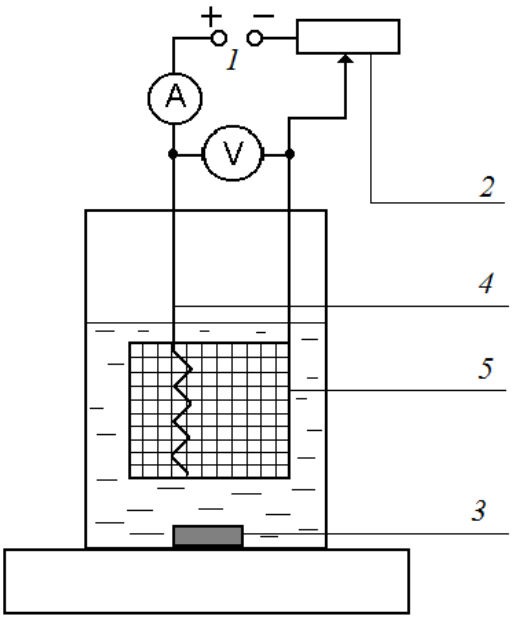


Рис. 4.9. Схема установки для проведения электролиза:
1 – источник постоянного тока; *2* – переменное сопротивление (реостат);
3 – магнитная мешалка; *4* – анод; *5* – катод

Физические факторы, влияющие на свойства осадка. Осадок должен прочно прилипать к электроду, быть плотным и гладким, чтобы при промывании, высушивании и взвешивании не происходило механических потерь или взаимодействия с окружающей средой. Хорошие металлические осадки являются мелкозернистыми и имеют металлический блеск. Губчатые, порошкообразные или чешуйчатые осадки менее чистые и хуже пристают к электроду.

Если в процессе электролиза выделяется газ, обычно получается губчатый и неравномерный осадок. Для устранения его влияния в раствор вводят так называемые **деполяризаторы** и контролируют потенциал катода. Например, для предотвращения выделения водорода при электрогравиметрическом определении меди в раствор вводится азотная кислота (деполяризатор). На катоде происходит восстановление нитрата до нитрита или до аммоний-иона вместо выделения водорода.

Чаще всего электролиз ведут при достаточно высоких плотностях тока. Использование чрезмерно высоких плотностей тока нежелательно, так как могут быть получены нерегулярные осадки с низкой прочностью. Обычно проводят электролиз при плотности тока от 0,01 до 0,1 А/см^2.

Во время электролиза обычно раствор перемешивают для уменьшения концентрационной поляризации и экспериментально выбирают оптимальную температуру для каждого конкретного случая.

Химические факторы, влияющие на свойства осадка. Влияние pH. От величины pH раствора зависит возможность выделения определяе-

мого металла на электроде. Тщательный контроль pH позволяет иногда проводить количественное разделение катионов. Например, в кислых растворах с малыми значениями pH медь легко отделить от никеля, кадмия и цинка, для выделения которых требуется нейтральная или щелочная среда.

Влияние комплексообразующих веществ. Экспериментально установлено, что при выделении из растворов комплексных соединений многие металлы образуют более гладкие или более плотно прилегающие осадки. Самые лучшие металлические поверхности часто получают электролизом растворов, содержащих большие количества цианид-ионов или аммиака.

Изменение pH и введение в раствор комплексообразующих добавок весьма существенно сказываются на величине потенциала, а это существенным образом может повлиять на выделение того или иного металла, а также на разделение металлов при их совместном присутствии. Разделение методом электролиза возможно, если их стандартные электродные потенциалы различаются на 0,2–0,3 В. Этот критерий позволяет по значениям стандартных электродных потенциалов предсказать возможность разделения любой заданной пары ионов. Например, серебро ($E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}80$ В) можно выделить в присутствии Bi^{3+} ($E^{o}_{Bi^{3+}/Bi} = 0{,}32$ В), но нельзя отделить от ртути ($E^{o}_{Hg^{2+}/Hg} = 0{,}85$ В).

Самопроизвольный (внутренний) электролиз

Электрогравиметрический анализ иногда можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элементе. При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счет энергии гальванического элемента. Например, ионы меди будут количественно выделяться из раствора на платиновом катоде, если этот электрод соединить с цинковым анодом, погруженным в раствор соли цинка. Реакцию в элементе можно представить следующим образом:

$$Zn\ (тв.) + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu\ (тв.)$$

Если реакция протекает до установления равновесия, то практически все ионы меди будут удалены из раствора. Этот способ носит название **внутреннего (самопроизвольного) электролиза**.

Помимо простоты установки преимущество метода внутреннего электролиза перед обычным электролизом состоит в относительно высокой селективности. Правильный выбор анода позволяет устранить совместное осаждение многих элементов. Например, использование свинцовой пластинки в качестве анода позволяет предотвратить мешающее

влияние всех металлов с более отрицательным потенциалом, чем у пары ион свинца – металлический свинец.

Электрогравиметрический метод анализа характеризуется высокой точностью: погрешность определения составляет 0,1–0,2 %. Ограничением метода являются его применимость к относительно небольшому числу элементов, необходимость сравнительно больших содержаний определяемых веществ, а также длительность анализа.

4.7. Кулонометрия

В кулонометрических методах определяют количество электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции. Различают **прямую кулонометрию** и **кулонометрическое титрование**.

В методах **прямой кулонометрии** анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке (процесс проводят при постоянном контролируемом потенциале).

В методе **кулонометрического титрования** определяемое вещество реагирует с титрантом, который производится в кулонометрической ячейке посредством электролиза специально подобранного раствора. Кулонометрическое титрование проводят при постоянном токе.

Кулонометрические методы основаны на законах Фарадея. Необходимым условием количественного определения является 100%-й выход по току. Выход по току определяется отношением количества вещества, выделившегося в процессе электролиза, к теоретическому количеству, вычисленному на основании закона Фарадея. Не 100%-й выход по току может быть обусловлен затратами тока на побочные процессы:

1) разложение воды на водород и кислород;
2) восстановление или окисление примесей, например, растворенного в воде кислорода;
3) реакция с участием продуктов электролиза;
4) реакция с участием материала электрода (окисление ртути и др).

При проведении кулонометрических определений нужно предусмотреть все условия, обеспечивающие 100%-й выход по току, контроль pH, выбор электродов, разделение катодного и анодного пространства.

Кулонометрия при контролируемом потенциале электрода

Метод состоит в проведении электролиза раствора, содержащего определяемое вещество при постоянном заранее выбранном потенциале рабочего электрода. Потенциал рабочего электрода устанавливают с помощью поляризационной кривой (кривая *2*, рис. 4.4) в области, где

достигается предельный ток. В кулонометрической ячейке (рис. 4.10) три электрода:

а) рабочий электрод (Pt, Hg и др.), потенциал которого контролируется потенциометром;

б) электрод сравнения (нас.к.э. и др.);

в) вспомогательный электрод (Pt).

Напряжение с источника питания (аккумуляторной батареи *1*) через делитель напряжения (переменное сопротивление *2*) подается на рабочий электрод *4* кулонометрической ячейки *6*, туда же помещается электрод сравнения *3*. Количество израсходованного электричества измеряется кулонометром *7*. Электродные пространства рабочего и вспомогательного электродов разделены. Контакт между ними осуществляется через пористую перегородку.

Количество электричества, израсходованное на протекание электрохимической реакции, может быть измерено с помощью интеграторов тока или кулонометров, а также определено расчетным путем из зависимости силы тока от времени проведения электролиза.

Падение силы тока со временем из перемешиваемого раствора подчиняется экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \mathrm{e}^{-kt}, \tag{4.22}$$

где I_t – сила тока в момент времени t; I_0 – сила начального тока; k – константа, включающая коэффициент диффузии, площадь электрода и др.

Конец реакции восстановления обычно фиксируется по прекращению изменения силы тока в течение некоторого времени (когда ток достигает 0,1 % своего начального значения). Количество электричества определяют графически по площади под кривой *I*-*t*:

$$Q = \int I_t dt . \tag{4.23}$$

Принцип действия кулонометра основан на том, что через последовательно включенный прибор в цепи протекает такой же ток, какой проходит через анализируемый раствор, и, следовательно, за некоторый промежуток времени через анализируемый раствор и через кулонометр пройдет одно и то же количество электричества. В последовательно включенном кулонометре со 100%-м выходом по току протекает хорошо известная электрохимическая реакция, и измерение количества электричества сводится, таким образом, к определению количества вещества, полученного в результате этого процесса.

В зависимости от способа измерения количества вещества в кулонометре различают газовые, электрогравиметрические, титриметриче-

ские и другие кулонометры. В газовых кулонометрах определяют объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса выделившегося вещества. Например, в медных кулонометрах находят массу металлической меди, выделившейся при электролизе сульфата меди. Операцию взвешивания катода с выделившейся медью иногда заменяют анодным растворением металла с этого электрода при постоянной силе тока и рассчитывают массу вещества по закону Фарадея (уравнение (4.20)), зная время растворения и силу тока.

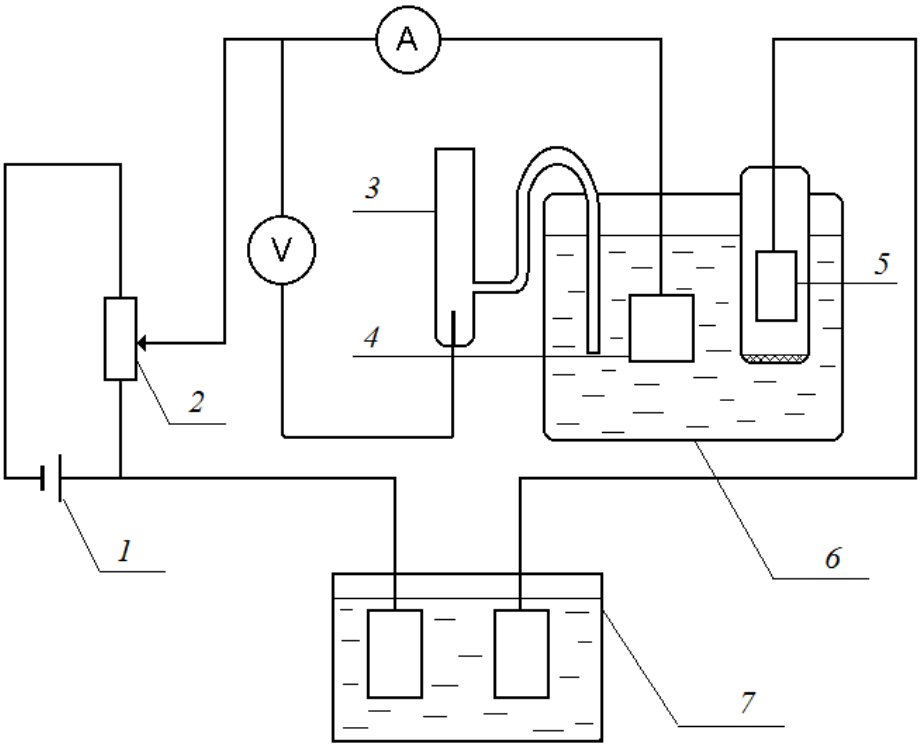


Рис. 4.10. Схема установки для потенциометрической кулонометрии:
1 – источник питания; *2* – переменное сопротивление; *3* – электрод сравнения; *4* – рабочий электрод; *5* – вспомогательный электрод; *6* – кулонометрическая ячейка; *7* – кулонометр

Метод прямой кулонометрии используют: при выделении металлов Bi, Co, Cu, Ni, Pb и др. на Hg или Pt электродах; определении металлов по изменению степени окисления: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; при окислении Cl^-, Br^-, I^- и CNS^- на серебряном электроде и т. д.

Кулонометрическое титрование

В кулонометрическом титровании при постоянном токе в электрохимической реакции со 100%-м выходом по току получается реагент, который затем вступает в химическую реакцию с определяемым веществом (как бы оттитровывает его). Например, при определении восста-

новителей ($S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}) в раствор добавляют избыток К I и при постоянном токе проводят электролиз. На аноде выделяется I_2, который взаимодействует с определяемым восстановителем. Точку эквивалентности (т. е. появление малейшего избытка реагента) фиксируют различными методами:

а) с помощью химических индикаторов (крахмал в случае с иодом);

б) электрохимическими методами (амперометрия или потенциометрия);

в) спектрофотометрическими методами.

Количество определяемого вещества находят по закону Фарадея (уравнение (4.20)), где $t_э$ – время электролиза до достижения точки эквивалентности. Поскольку время и ток можно измерять с очень высокой точностью, точность всего метода зависит от фиксации эквивалентной точки.

Анодное и катодное пространства в ячейке разделяют пористой перегородкой, чтобы продукты электролиза не реагировали между собой. Обычно проводят титрование с внутренней генерацией реагента, т. е. непосредственно в анализируемом растворе. Однако в некоторых случаях желательно, чтобы электроды не контактировали с раствором – тогда применяют внешнюю генерацию реагента. Титрант получают в отдельной электролитической ячейке и затем приливают в сосуд для титрования. Например, кулонометрическое определение кислот основано на генерировании OH^--ионов при электролизе воды. На катоде происходит восстановление воды:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-,$$

а на аноде ее окисление:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e.$$

Чтобы не допустить случайного попадания ионов H^+ из анодного пространства в рабочий объем, применяются ячейки с внешней генерацией OH^--ионов.

Кулонометрическое титрование имеет некоторые преимущества перед обычными титриметрическими методами – рабочий раствор в этом методе не готовят и не стандартизируют: титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования. Это дает возможность использовать для титрования малоустойчивые

или легколетучие вещества, такие как Cl_2, Br_2 или соединения Cu (1+), Cr (2+), и обходиться в работе небольшими навесками вещества.

В кулонометрическом титровании используют химические реакции самого различного типа: кислотно-основного взаимодействия, окисления–восстановления, комплексообразования, осаждения. Можно определять неорганические и органические вещества.

Кулонометрический метод позволяет определять очень небольшое содержание вещества (до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) с высокой точностью (0,05–0,1 %). Кулонометрия характеризуется высокой селективностью, позволяя определять многие вещества в растворе без предварительного химического разделения. Кулонометрический анализ не требует какой-либо предварительной градуировки измерительных приборов по концентрации или построения градуировочных графиков.

4.8. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению *R*. Единицей измерения электропроводности является сименс (См) или $Ом^{-1}$. Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами *d* и обратно пропорционально площади их поверхности *A*:

$$R = \rho \frac{d}{A} \tag{4.23}$$

где *p* – удельное сопротивление ,$Ом \cdot см$. При d = 1 см и A = 1 $см^2$ имеем $R = p$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 $см^3$ раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью:*

$$æ = \frac{1}{\rho} \tag{4.24}$$

Удельная электропроводность ($См \cdot см^{-1}$) численно равна току (А), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т. е. от концентрации), числа элементарных

зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют *эквивалентной ионной электропроводностью* (*подвижностью*). Она равна произведению абсолютной скорости движения иона на константу Фарадея и имеет размерность $См \cdot см^2$/моль. Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например K^+, Cl^-, $1/2Mg^{2+}$, $1/3\ Al^{3+}$.

Эквивалентная электропроводность (подвижность) уменьшается с повышением концентрации раствора. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила, и скорость движения ионов уменьшается за счет межионных взаимодействий. При нулевой концентрации (бесконечное разбавление) подвижности ионов становятся постоянными и максимальными и эквивалентная электропроводность раствора электролита λ^0 при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов

$$\lambda^0 = \lambda_+{}^0 + \lambda_-{}^0 \qquad (4.25)$$

отнесенных к единичному заряду.

Так как при концентрации электролита 1 моль/л в 1 $см^3$ содержится $1 \cdot 10^{-3}$ моль, то удельная и эквивалентная электропроводность электролита связаны соотношением

$$æ = 1 \cdot 10^{-3} c\lambda \qquad (4.26)$$

и, следовательно, удельная электропроводность, определяемая суммой вкладов всех ионов, равна

$$æ = 1 \cdot 10^{-3} A / d \sum \lambda_i c_i, \qquad (4.27)$$

где c_i – концентрация i-го иона, моль/л; λ_i – эквивалентная электропроводность i-го иона, $См \cdot см^2$ (моль); A – площадь поверхности электродов, $см^2$; d – расстояние между электродами, см.

Величины λ_i, полученные экстраполяцией при бесконечном разбавлении и отнесенные к одному заряду, приводятся в справочных таблицах.

Электроповодность растворов зависит от температуры и увеличивается на 1–2 % при повышении температуры на 1 °С, поэтому измерения рекомендуется проводить в термостатированной ячейке.

Удельная электроповодность и измеренное активное сопротивление связаны соотношением

$$æ = \frac{\theta}{R_p}, \qquad (4.28)$$

поэтому нужно знать константу ячейки θ. Ее можно определить, измерив сопротивление раствора с известной удельной электропроводностью, например раствора 1,0 моль/л KCl, для которого при 18 °С $æ = 0{,}09827\ См \cdot см^{-1}$.

Различают *прямую и косвенную кондуктометрию*, или кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия мало применяется в аналитической химии. Причина этого в том, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения используют для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории, и современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками – кондуктометрами для измерения удельной электропроводности растворов. Детекторы по электропроводности применяются в ионной хроматографии.

Для **кондуктометрического титрования** пригодны кислотно-основные или осадительные реакции, сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты HC1 сильным основанием. По мере добавления титранта NaOH в анализируемый раствор удельная электропроводность начнет резко снижаться, т. к. ионы водорода будут замещаться гораздо менее подвижными ионами натрия. После того как вся кислота будет оттитрована, удельная электропроводность начнет повышаться за счет появления избытка гидроксид-ионов. Восходящая ветвь на кривой титрования обусловлена суммарной электропроводностью ионов натрия и гидроксид-ионов. Точка пересечения соответствует конечной точке титрования. Несимметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях ионов H^+ и OH^-.

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатированной ячейке погрешность для $1–10^{-4}$ моль/л растворов не превышает 2 %. В отличие от титриметрии с визуальными индикаторами кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных или мутных растворов. Графический способ нахождения конечной точки титрования позволяет избежать трудностей, возникаю-

щих из-за замедления реакции вблизи конца титрования и снижающих точность фиксирования конечной точки. Иногда с помощью кондуктометрического титрования можно проводить последовательное определение компонентов смеси, например можно титровать кислоты с различающимися константами.

Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны. В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами. В методах кондуктометрического титрования часто используют так называемые погружные электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

В кондуктометрическом титровании могут быть использованы все типы химических реакций.

Сильные и слабые кислоты титруются щелочью при достаточно малых концентрациях (до 10^{-4} моль/л). Могут быть определены также сильные и слабые основания, смеси слабых кислот, смеси слабых оснований, а также смеси кислот или оснований с солями слабых кислот или слабых оснований.

Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Например, для определения Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, VO_3^-, $C_2O_4^{2-}$ и других анионов используют в качестве титранта нитрат серебра.

Кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА применяют для определения Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и других катионов.

Широкие возможности открывает использование неводных растворителей: диметилформамида, ацетона, ледяной уксусной кислоты. В ледяной уксусной кислоте, например, определяют алкалоиды, антибиотики и другие продукты фармацевтической промышленности.

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и достаточной точностью (погрешность составляет 1–2 %, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2 %), возможностью автоматизации и дистанционного управления. Ограничением метода является низкая селективность.

Основным достоинством метода высокочастотного титрования является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются, например, их можно поместить с наружной стороны трубопровода.

Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических

или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценке загрязненности сточных вод и т. д.

Методы прямой кондуктометрии также используются для контроля качества различных пищевых продуктов.

4.9. Примеры решения типовых задач в электрохимии

Потенциометрия и потенциометрическое титрование

Задача 1. Вычислить концентрацию ионов серебра в растворе, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен 0,518 В относительно водородного электрода, t =18 °С.

Решение. Потенциал серебряного электрода равен

$$E = E^{\circ} - 0,058\lg\left[\mathrm{Ag}^{+}\right].$$

Для серебра $E^{\circ} = 0,800$ В (табличные данные).

Отсюда

$$\lg\left[\mathrm{Ag}^{+}\right] = \frac{-0,800 + 0,518}{0,058} = -4,873;$$

$$\left[\mathrm{Ag}^{+}\right] = 10^{-4,873} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Задача 2. Определить потенциал хингидронного электрода при титровании 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты 0,1 моль/л раствором NaOH в точке эквивалентности. В качестве электрода сравнения используется каломельный электрод с концентрацией 1 моль/л, температура 20 °С. Учесть разбавление раствора.

Решение. Потенциал хингидронного электрода равен

$$E = E^{\circ}_{\text{х.г.э}} - 0,058\text{pH} - E_{\text{н.к.э}},$$

где $E^{\circ}_{\text{х.г.э}}$ – стандартный потенциал хингидронного электрода, равный 0,703 В; $E_{\text{н.к.э}}$ – потенциал каломельного электрода, равный 0,284 В (табличные данные при 20 °С). В точке эквивалентности pH ацетата натрия рассчитывается по формуле для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_{\text{к}} + 1/2\lg C_{\text{с}} = 8,7 .$$

Концентрация соли принята с учетом разбавления 0,05 моль/л; значение pK = 4,76.

Откуда

$$E = 0{,}703 - 0{,}058 \cdot 8{,}7 - 0{,}284 = -0{,}085 \text{ В}.$$

Задача 3. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,2 моль/л раствором $AgNO_3$ получили следующие результаты:

V ($AgNO_3$), мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646

Решение. Строится график потенциометрического титрования в координатах E (мВ) – $V(AgNO_3)$, мл. Из графика находится эквивалентный объем титранта нитрата серебра, затраченный на титрование хлорида натрия: $V_{т.э}(AgNO_3) = 25{,}0$ мл. Из закона эквивалентов рассчитывается молярная концентрация эквивалента хлорида натрия

$$C_н(\text{NaCl}) = \frac{C_н(AgNO_3) \cdot V_{т.э}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{0{,}2 \cdot 25}{20} = 0{,}25 \text{ моль /л}.$$

Делается пересчет на концентрацию в единицах измерения (г/л):

$$C\ (\text{NaCl}) = C_Н(\text{NaCl}) \cdot M_э = 0{,}25 \cdot 58{,}5 = 14{,}61 \text{ г/л}.$$

Ионометрия

1. *Метод градуировочного графика.*

Концентрация иона определяется непосредственно из графика зависимости потенциала ионоселективного электрода (E) от показателя концентрации стандартного раствора ($pC = -\lg C_{ст}$).

2. *Метод добавок.*

Расчет концентрации C_x исследуемого раствора проводят по формуле

$$C_x = C_{ст} \frac{V_{ст}}{V_x + V_{ст}} (10^{\Delta E / b} - 1)^{-1},$$

где $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора, моль/л; $V_{ст}$ – объем добавленного стандартного раствора, мл; V_x – объем исследуемого раствора, мл; ΔE – изменение потенциала ионселективного электрода после добавки стандартного раствора; b – крутизна электрода или угловой коэффициент градуировочного графика для данного электрода, например, для одновалентных ионов $b = (56 \pm 3)$ мВ.

Если добавка значительно изменяет объем исследуемого раствора, то

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}} \left[10^{\Delta E / b} - \frac{V_x}{V_x + V_{\text{ст}}} \right]^{-1}.$$

Задача 4. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 100 мл. Затем измерили электродный потенциал калийселективного электрода в полученном растворе, равный 60 мВ. Вычислить массовую долю (%) калия в образце, если зависимость потенциала калийселективного электрода от концентрации стандартных растворов K^+ следующая:

C (K^+), моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E, мВ	100	46,0	–7,0	–60,0

Решение. По этим данным строится градуировочный график в координатах E – pC(K^+).

Из графика при потенциале 60 мВ определяется pC = 1,75. Откуда $C_M(K^+) = 1{,}78 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитывается массовая доля калия в образце по формуле

$$\omega = \frac{C_M \cdot M \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot n} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-2} \cdot 39 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}2000} = 35\,\%.$$

Вольтамперометрия и метод амперометрического титрования

Задача 5. Вычислить концентрацию меди (моль/л) в растворе, если при анализе 10,0 мл раствора методом добавок получена полярографическая волна высотой 20,5 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного раствора с концентрацией 0,05 моль/л высота волны увеличилась до 24,0 мм.

Решение. Известно, что высота волны пропорциональна концентрации, т. е.

$$h_1 = k \cdot C_1; \quad h_2 = k \cdot C_2,$$

где h_1 и h_2 – высота волны до и после прибавления стандартного раствора; C_1 – начальная концентрация меди; C_2 – концентрация меди после добавления стандартного раствора.

Если $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора, V – начальный объем раствора в полярографической ячейке, $V_{ст}$ – объем стандартного раствора, то концентрация добавки

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V + V_{ст}}.$$

Из соотношения

$$\frac{h_1}{h_{доб}} = \frac{C_1}{C_{доб}}$$

получаем следующее выражение:

$$C_1 = \frac{h_1}{h_{доб}} \cdot C_{доб},$$

или

$$C_1 = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V + V_{ст}} \cdot \frac{h_1}{h_2 - h_1} = \frac{0,05 \cdot 2,0 \cdot 20,5}{(10,0 + 2,0) \cdot (24,0 - 20,50)} = 0,487 \text{ моль/л}.$$

Задача 6. Определить концентрацию железа (II) в исследуемом растворе (г/мл), если при амперометрическом титровании 10,0 мл этого раствора раствором $KMnO_4$ с T ($KMnO_4/Fe^{2+}$) = 0,0271 г/мл получили следующие результаты:

V ($KMnO_4$), мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
I_d, мкА	22,5	16,0	10,0	3,75	0,5	0,5	0,5

Решение. По данным амперометрического титрования строится график в координатах: диффузионный ток окисления Fe^{2+} (I_d) от $V(KMnO_4)$, из которого определяется $V(KMnO_4)$ в точке эквивалентности: $V_{т.э}$ = 0,8 мл. Рассчитывается масса Fe^{2+} в растворе по формуле

$$m(Fe^{2+}) = T(KMnO_4 / Fe^{2+}) \cdot V_{т.э} = 0,0271 \cdot 0,8 = 0,0217 \text{ г}.$$

Затем рассчитывается концентрация раствора:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,0271}{10} = 0,002710 \text{ г/мл}.$$

Электрогравиметрический анализ

Задача 7. Навеску сплава массой 0,3578 г растворили и через полученный раствор в течение 10,0 минут пропускали ток силой 0,10 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если выход по току составлял 90 %.

Решение. В соответствии с законом Фарадея

$$m(\text{Cu}) = \frac{I\tau M(\text{Cu})\eta}{Fn100},$$

где $m(\text{Cu})$ – масса выделенной меди, г; I – сила тока, А; τ – время электролиза, с; $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди, г/моль; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; η – выход по току, %;

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,1 \cdot 60 \cdot 63,54 \cdot 90}{96500 \cdot 2 \cdot 100} = 0,0179 \text{ г}.$$

Массовая доля (%) меди в сплаве равна

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})100}{m_{\text{сплава}}} = \frac{0,0179 \cdot 100}{0,3578} = 4,96.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983. – 250 с.
2. Аналитическая химия: в 3 т. / под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Академия, 2008. – Т. 1. – 576 с.; Т. 2. – 304 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. – Т. 2. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.Н. / Пер. с англ.: А.Г. Борзенко и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир: АСТ, 2004 – 728 с.
4. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
5. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др. – М.: Химия, 1993. – 463 с.
6. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 376 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 2. – М.: Дрофа, 2007. – 384 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – 3-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2006. – 414 с.
9. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987. – 335 с.
10. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. – М.: Химия, 1990. – 351 с.
11. Дорохова Е. Н., Прохорова Т.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
12. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – М.: Озон, 1997. – 256 с.
13. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1986. – 326 с.
14. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т.: пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2009. – Т. 1. – 623 с.; Т. 2. – 504 с.
15. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – 359 с.; Кн. 2. – 503 с.
16. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Химия, 2001. – 463 с.

17. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир: Бином: Лаборатория знаний, 2003. – 592 с.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – 543 с.
19. Перов А.А., Ерохнн Е.В., Ищенко А.А. Масс-спектрометрия: учеб. пособие. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2009. – 46 с.
20. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: БИНОМ, 2008. – 398 с.
21. Столяров Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. – Л.: Химия, 1988. – 335 с.
22. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 т. – М.: Высш. шк., 2001. – Т. 1. – 615 с.; Т. 2. – 559 с.
23. Электроаналитические методы: теория и практика / А. Бонд и др.; под ред. Ф. Шольца. – М.: БИНОМ, 2006. – 326 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица I

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Кислоты

Название	Формула	Константа диссоциации, $K_{кисл}$	pK = –lg K
Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	C_6H_5COOH	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная K_1	H_3BO_3	$7{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,15
K_2		$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	12,74
K_3		$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Муравьиная	HCOOH	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая K_1	H_3AsO_4	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K_2		$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	6,77
K_3		$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Салициловая K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,97
K_2		$2{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Сернистая K_1	H_2SO_3	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная K_1	H_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	HCN	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Угольная K_1	H_2CO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорная K_1	H_3PO_4	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Янтарная K_1	$H_2C_4H_4O_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,21
K_2		$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Окончание табл. I

Основания

Название	Формула	$K_{осн}$	pK = –lg K
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2 + H_2O$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,91
8-Оксихинолин	$C_9H_7N + H_2O$	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$C_6H_5N + H_2O$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид K_1 K_2	$Pb(OH)_2$	$9{,}55 \cdot 10^{-4}$ $3{,}0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Серебра гидроксид	AgOH	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Этаноламин	$H_2N(CH_2)_2OH + H_2O$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Таблица II

Стандартные электродные потенциалы

Элемент	Полуреакция	E^o, В
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,559
Br	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,087
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1,52
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 6H_2O$	1,45
C	$2CO_2 + 2H^+ + 2e = H_2C_2O_4$	–0,49
Ce	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,77
	$Ce^{3+} + 3e = Ce\downarrow$	–2,48
Cl	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e = Cl_2\uparrow + 6H_2O$	1,47
	$ClO_3^- + 6H^+ + 10e = Cl^- + 3H_2O$	1,45
Cr	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	–0,41
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,159
	$Cu^{2+} + I^- + e = CuI\downarrow$	0,86
Fe	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
	$Fe^{3+} + 3e = Fe\downarrow$	–0,058
	$Fe^{2+} + 2e = Fe\downarrow$	–0,473

Элемент	Полуреакция	E^o, В
H	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77
I	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,54
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2\downarrow + 2H_2O$	1,19
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3H_2O$	1,08
Mn	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2\downarrow + 4OH^-$	0,60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
O_2	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68
	$O_2\uparrow + 4H^+ + 2e = H_2O$	1,23
S	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0,09
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	0,29
	$S_4O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01
Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn\downarrow$	–0,14
	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
	$Sn^{4+} + 2e = Sn\downarrow$	0,01
Sb	$Sb^{3+} + 3e = Sb\downarrow$	0,2
	$Sb_2O_5\downarrow + 4H^+ + 4e = Sb_2O_3\downarrow + 2H_2O$	0,69

Учебное издание

КОРОТКОВА Елена Ивановна
ГИНДУЛЛИНА Татьяна Михайловна
ДУБОВА Надежда Михайловна
ВОРОНОВА Олеся Александровна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
доктор химических наук,
профессор А.А. Бакибаев

Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 13.09.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 8,84.
Заказ 1321-11. Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru