

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

Т.М.Гиндуллина, Н.М. Дубова

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФХМА.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. Ч.2**

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

Издательство
Томского политехнического университета

2013

УДК 543.544(076.5)

ББК 24.4я73

Г34

Гиндуллина Т.М.

Г34 Аналитическая химия и ФХМА. Лабораторный практикум.ч.2: учебно-методическое пособие / Т.М.Гиндуллина, Н.М. Дубова ; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 220 с.

В пособии кратко изложены теоретические представления в широко используемых методах анализа – хроматографических, электрохимических, спектроскопических, рассмотрены классификация методов, используемая аппаратура, описаны аналитические возможности и области применения каждой группы методов анализа, даны примеры решения типовых задач и вопросы для самоконтроля. Приведены методические указания к выполнению лабораторных работ по хроматографическим, электрохимическим, спектроскопическим методам анализа. Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 240100 – «Химическая технология и биотехнология» и 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

УДК 543.544(076.5)

ББК 24.4я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор, директор ООО «ЮМХ»

Г.Б. Слепченко

Кандидат химических наук, ст.преподаватель СибГМУ

А.А. Блинникова

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., 2013

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука о принципах, методах, средствах определения состава веществ и их химической структуры.

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.

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.

Деление методов на физические и физико-химические часто условно, т.к. бывает трудно отнести метод к той или иной группе. Физические и физико-химические методы называют еще инструментальными методами анализа, поскольку они требуют использования специальной аппаратуры. Кроме того, деление методов на химические и инструментальные осуществляют на основе типа взаимодействия: в химических методах – взаимодействие вещества с веществом, в инструментальных – вещества с энергией. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (атомов, молекул, ионов); при этом меняется физическое свойство, которое может быть использовано в качестве аналитического сигнала.

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.).

Наличие в литературе многочисленных классификаций объясняется различными принципами, положенными в основу деления методов анализа:

- объект анализа (неорганические и органические вещества);
- агрегатное состояние вещества (газы, твердые тела, жидкие среды и т.д.);
- масса пробы, используемая для анализа (макро- и микроанализ);
- диапазон содержаний определяемого компонента;
- эксплуатационные характеристики метода (например: продолжительность анализа, степень автоматизации, метрологические характеристики и т.д.);
- избирательность (селективность);
- прочие аналитические признаки (например: кинетические методы, методы капельного анализа).

Иногда при решении специальных задач возникает потребность еще более детальной классификации.

Широкое распространение физико-химические методы анализа получили благодаря следующим достоинствам:

- высокая чувствительность и низкий предел обнаружения ($10^{-5} \div 10^{-10} \%$);
- экспрессность;
- возможность проведения анализа на расстоянии – дистанционный анализ (анализ глубинных океанических вод, изучение объектов Вселенной, анализ агрессивных и токсичных сред и т.д.);
- выполнение анализа без разрушения образца, послойный и локальный анализ (металловедение, полупроводниковая промышленность);
- возможность полной или частичной автоматизации.

Уступая химическим методам в точности (погрешность $10 \div 15 \%$), физико-химические методы тем не менее имеют широкие возможности для решения сложных, многообразных задач современной аналитической химии.

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:

- хроматографические методы;
- спектральные и другие оптические методы;
- электрохимические методы анализа.

Перечень групп является далеко не полным, так как сюда не вошли многие методы (радиометрические, масс-спектральные и др.), что конечно нельзя считать признаком их второстепенности.

ГЛАВА 1. ХРОМАТОГРАФИЯ

Введение в хроматографию

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.

Возникновение хроматографии как научного метода связано с именем русского ученого-ботаника М.С.Цвета, который впервые применил явление адсорбции для анализа зеленой части хлорофилловых пигментов листьев. В 1903 г. М.С.Цвет опубликовал статью, в которой сформулировал принцип нового метода и наглядно показал возможность отделения зеленой части хлорофилловых пигментов от желтой и оранжевой с помощью углекислого кальция (адсорбента). Однако метод хроматографии не использовался вплоть до 1930 года, когда немецкие биохимики Кун, Ледерер, Винтерштейн повторили опыты Цвета и успешно разделили каротин на отдельные изомеры, предсказанные Цветом. С этого времени хроматография стала развиваться в самых разнообразных направлениях.

Первые публикации, посвященные применению метода Цвета в неорганическом анализе, относятся к 1937 году и принадлежат Швабу и его сотрудникам. В этих работах приведена методика качественного анализа смесей некоторых катионов и анионов на стеклянной колонке с оксидом алюминия. С 1938 г. широкое распространение получил метод тонкослойной хроматографии, разработанный Н.А.Измайловым и М.С.Шрайбер.

Значительные успехи в разделении и анализе неорганических веществ были достигнуты в 50-х годах, когда в практику хроматографии были введены в качестве адсорбентов ионообменные смолы, что способствовало развитию ионообменной хроматографии. В 1941 году английские ученые Мартин и Синдж предложили метод распределительной хроматографии в жидкостно-жидкостном варианте.

В 1948 г. русские ученые Е.Н. Гапон и Т.Б. Гапон предложили осадочную хроматографию, основанную на различной растворимости осадков в подвижной фазе. Первая работа по газовой хроматографии в России была выполнена Н.М. Туркельтаубом в 1949г. В 1952 году Джеймс и Мартин применили газожидкостную хроматографию к анализу жирных кислот. Дальнейшему развитию газовой хроматографии способствовали работы русских ученых А.А. Жуховицкого, М.С. Вигдергауза, А.В. Киселева, Д.А. Вяхирева, А.В. Березкина и других. Более 10 работ (1957–1980), выполненных с применением хроматографических методов, были удостоены Нобелевских премий.

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) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 5) 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-комплексобразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

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 пред-

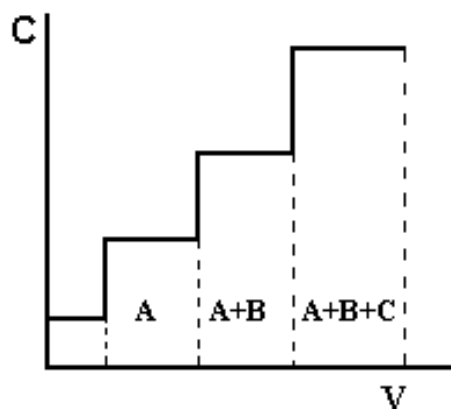


Рис.1.1. Выходная кривая фронтального анализа

A, B, C – разделяемые вещества

приятый; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т.д.

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).

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 ко-

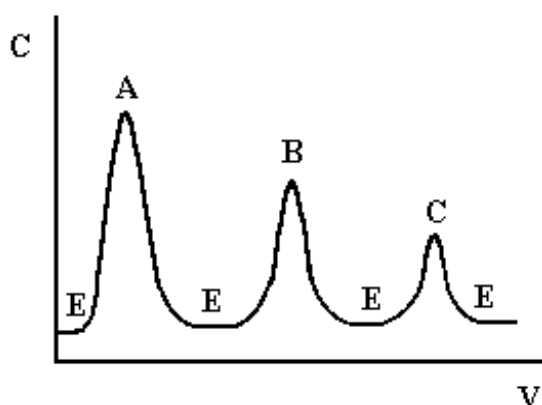


Рис. 1.2. Выходная кривая проявительного анализа

A, B, C – разделяемые вещества, E – растворитель (элюент)

лонке 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.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования??
5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ?
6. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
7. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели ?

8. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газожидкостной хроматографии; б) распределительной жидкостной хроматографии; в) осадочной хроматографии; г) тонкослойной хроматографии; д) ионообменной хроматографии; е) эксклюзионной хроматографии?

9. Как влияет температура на хроматографический процесс?

1.3. Ионообменная хроматография

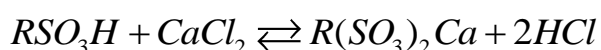
В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Иониты могут быть органические и неорганические, природные и синтетические. По знаку обменивающихся ионов различают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

К природным ионитам относятся алюмосиликаты, некоторые сорта каменных углей, мягкие и твердые угли даже без предварительной обработки.

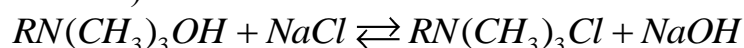
В аналитической практике широко используют синтетические иониты. Ионообменники получают реакциями поликонденсации либо полимеризации, линейные цепи полимеров разветвлены и связаны друг с другом «мостиками», например, молекулами дивинилбензола; в состав ионитов входят различные функциональные (ионогенные) 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: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Органические аниониты содержат группы основного характера: $-\text{NH}_2^{+} = \text{NH}^{+}$, $\equiv\text{N}^{+}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{+}$. Катиониты представляют собой полиэлектролиты, диссоциирующие с образованием высокомолекулярного аниона (например, RSO_3^{-}) и подвижного катиона (например, H^{+} -иона), легко обменивающегося на другие катионы. Аниониты диссоциируют на высокомолекулярный катион (например, RNH^{+}) и подвижный анион (например, OH^{-}), способный обмениваться на другие анионы (R – высокомолекулярный углеводородный радикал ионообменной смолы).

Реакции ионного обмена можно представить схематично следующим образом:



(катионный обмен)



(анионный обмен)

Реакции ионного обмена обратимы 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 1г 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.

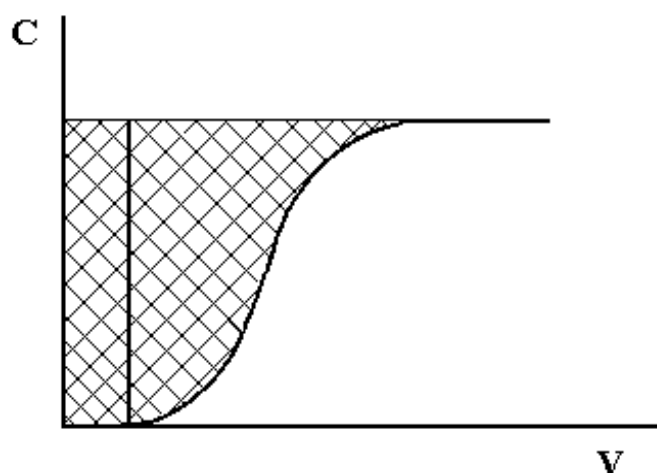


Рис.1.3. Выходная хроматографическая кривая

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 рисунке 1.3.

ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обмениваемого 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 $-\text{SO}_3\text{H}$ и группу $-\text{PO}_3\text{H}_2$. 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 $-\text{SO}_3\text{H}$ имеют в своем составе группу $-\text{OH}$. Преимущество полистирольных катионитов – их монофункциональность, высокая обменная емкость, высокая термическая устойчивость.

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

3. Сильноосновные (высокоосновные) аниониты имеют в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые группы. Это аниониты марок АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20. Они могут применяться для хроматографирования в кислых, щелочных и нейтральных средах. 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^+ , $\equiv \text{N}^+$. Это аниониты марок АН-2Ф, АН-1, АН-23 и др. Они работают в кислых и нейтральных средах. Анионит ЭДЭ-10П содержит 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.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность метода ионообменной хроматографии?
2. Как подготовить ионообменную смолу к работе?
3. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол? Какие типы катионитов и анионитов Вам известны?
4. Что такое «обменная емкость» ионита, в каких единицах измеряется?

5. Как определяют: а) статическую обменную емкость ионита; б) динамическую обменную емкость ионита?
6. Зависит ли селективность ионообменника от его емкости?
7. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников? Напишите уравнения реакций.
8. Каковы области применения, достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

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

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

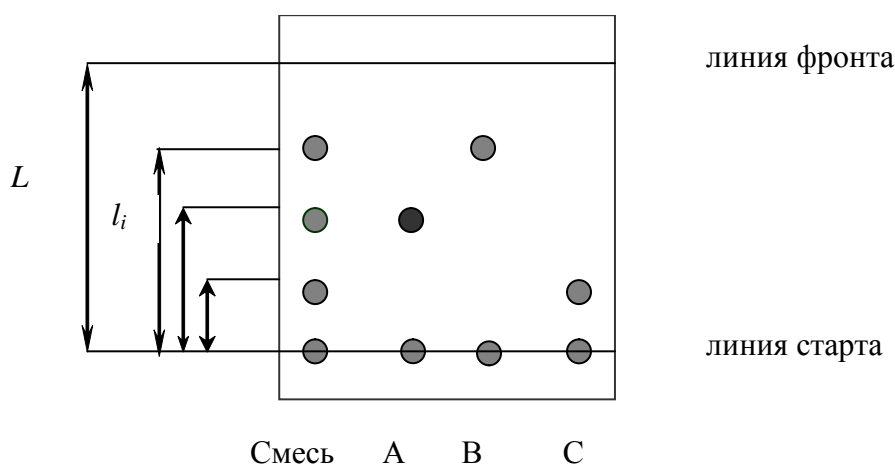


Рис.1.4. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии

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.):

$$R_f = \frac{l_i}{L} \quad (1.1),$$

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 рас-

творителей. На величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество и природа растворителя, техника эксперимента (способ нанесения пробы, способ детектирования) и другие факторы. На практике часто пользуются относительной величиной

$$R_{f,отн} = \frac{R_{f,i}}{R_{f,cm}} \quad (1.2)$$

Где $R_{f,cm}$ 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 (адсорбционного, распределительного, ионообменного) и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения (селективности) двух веществ с разными коэффициентами распределения:

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

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.

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 ₃ COOH)	Водный раствор K ₂ CrO ₄	0,13
Ag(I)			0,11
Pb(II)			0,05
Zn(II)	Этанол–5 М HCl(90:10)	Дитизон	0,93
Fe(III)		Самоидентификация	0,80
Co(II)		1-Нитрозо-2-нафтол	0,33
Ni(II)		Диметилглиоксим	0,33
Ca(II)	Изопропанол–вода– 1 М HCl (40:20:20)	Ализарин	0,73
Sr(II)		Родизонат калия	0,66
Ba(II)		Родизонат калия	0,55

При обработке пластинки, например, парами иода четко проявляются неопредельные соединения; при опрыскивании пластинки тиоцианатом кобальта амины образуют голубые пятна на розово-белом фоне. В физических методах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием УФ-излучения.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта; более надежно использовать значения $R_{f,отн}$.

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. Марти-

ном и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы преимущества двумерной хроматографии перед одномерной бумажной или ТСХ?
2. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
3. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
4. Как определяют R_f в методе БХ и ТСХ? От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
5. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ или ТСХ?
6. Как выполняется качественный анализ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?
7. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в бумажной хроматографии?
8. Почему в методе ТСХ необходимо герметически закрывать камеру с растворителем и пластинкой во время подъема фронта растворителя?
9. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
10. Каковы области применения, достоинства и недостатки тонкослойной хроматографии?

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 не-

подвижной 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 хроматография

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/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 газодсорбционной 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) способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

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

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

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

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке – удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки. В связи с этим твердый носитель должен иметь значительную удельную поверхность (0,5-10 м²/г), причем она должна быть макропористой во избежание адсорбции компонентов пробы. Кроме того, твердый носитель должен обладать следующими качествами: отсутствием каталитической активности, достаточной механической прочностью, стабильностью при повышенных температурах, однородностью пор по размерам, максимальной однородностью размера зерен. Однако до настоящего времени не создано универсального носителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям.

В качестве твердых носителей в газожидкостной хроматографии используются диатомиты (кизельгур, инфузорная земля), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели), полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т.д. Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

1.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

Для проведения газохроматографических анализов применяются специальные приборы – газовые хроматографы.

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. Это хромато-

графы 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.

1.5.3.1. 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; цифropечатающее устройство, дисплей.

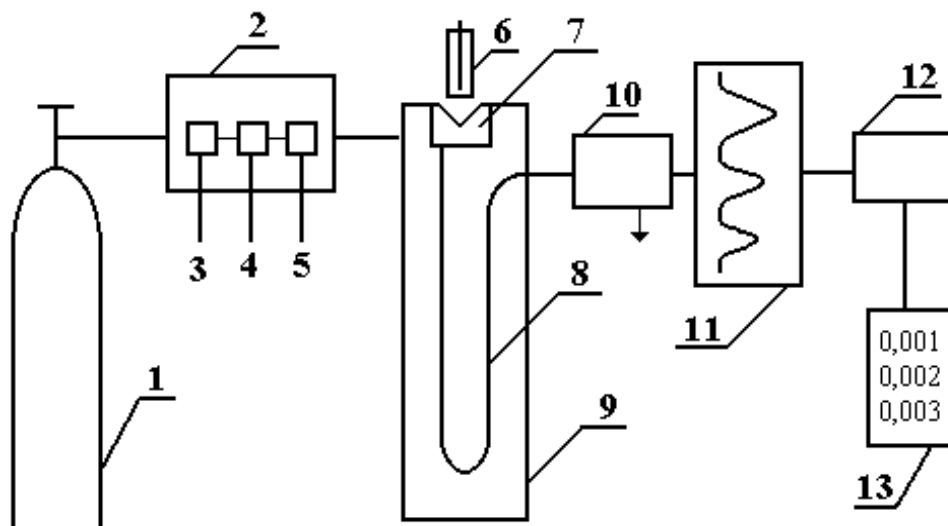


Рис. 1.5. Блок-схема газового хроматографа

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

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. 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 об-

разца 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°C, 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.

1.5.3.2. 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 водоро-

да 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, микрокулометрические, ультразвуковые и т.д.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль подвижной фазы в газовой хроматографии?
2. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в газовой хроматографии?
3. Какое практическое значение имеет газовая хроматография?
4. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?

5. Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Какие устройства используют в качестве дозаторов?
6. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газожидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы? В качестве твердого носителя?
7. В каком хроматографическом методе основной фактор, определяющий удерживание компонента – растворение в неподвижной фазе?
8. Назовите три способа детектирования в газовой хроматографии.
9. Какова роль основных узлов в газовом хроматографе?

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 рисунке 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.

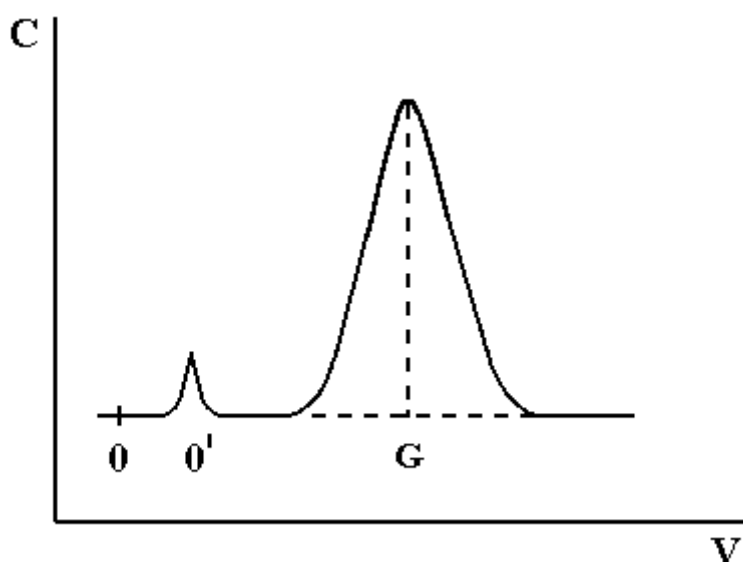


Рис.1.6. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

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 истинной удерживающей способности следует ввести исправленное время удерживания t'_R

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1.4)$$

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.

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

где F – объемная скорость потока, мл/с.

Объем для вымывания несорбируемого компонента V_0 включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом

Приведенный удерживаемый объем V'_R равен:

$$V'_R = V_R - V_0 \quad (1.6)$$

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.

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:

$$t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{cm}} \quad (1.7)$$

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:

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

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

1.5.5.1. 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 хроматографии), 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:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.9),$$

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

$$N = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{V'_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (1.10),$$

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.

1.5.5.2. 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:

$$H = A + \frac{B}{F} + CF \quad (1.11),$$

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

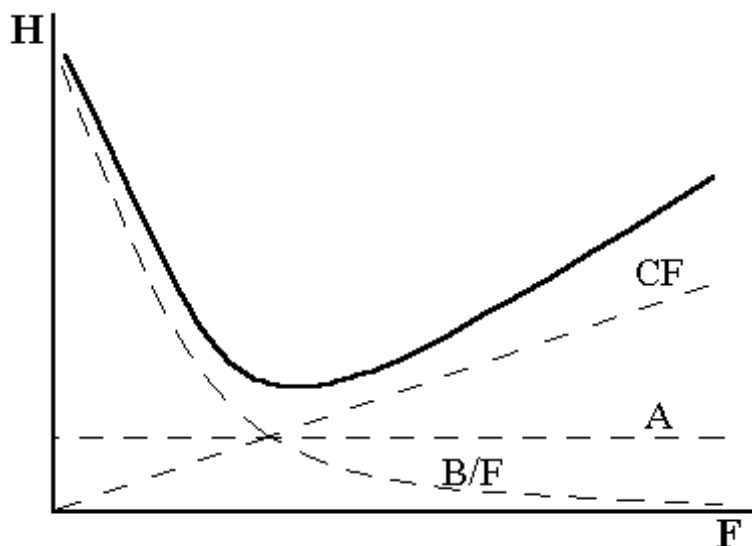
Согласно этому уравнению, размывание хроматографической полосы, а следовательно, и снижение эффективности разделения связаны с тремя основными факторами:

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 (слагаемое 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.

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



-Рис.1.7. Графическое изображение уравнения Ван-Деемтера

При выборе колонки необходимо решать, уменьшить ли величину H или уменьшить время разделения, повышая скорость потока газа-

носителя и сохраняя при этом приемлемо малое значение H . Слагаемое A не зависит от скорости газа-носителя и его значение весьма невелико в хорошо заполненной колонке.

Слагаемое 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.

1.5.5.3. 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 .

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

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

Критерий селективности определяется соотношением:

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

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:

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

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.

Вопросы для самоконтроля

1. Что является наиболее важной причиной размывания хроматографического пика?
2. Какая из теорий хроматографии дает основу для оптимизации хроматографического процесса?
3. Нарисуйте зависимость ВЭТТ от скорости потока подвижной фазы в газовой хроматографии?
4. В чем состоит метод теоретических тарелок в хроматографии?
5. Какие основные величины входят в уравнение Ван-Деемтера?
6. Почему в хроматографическую колонку вводят обычно малые количества определяемых соединений?
7. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки? Как ее повысить?
8. Какие числовые значения может принимать величина H ? Какое теоретически минимальное значение?
9. Как влияет скорость потока на эффективность хроматографической колонки?
10. Какие хроматографические условия надо менять, чтобы уменьшить вклад в величину H в уравнении Ван-Деемтера?

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 удержи-

ваемого объема, lgV_R , в пределах гомологического ряда веществ может коррелировать с такими свойствами, как число углеродных атомов в молекуле (z), температура кипения (T) и т. д.

$$lgV_R = a + bz \quad (1.15)$$

$$lgV_R = a + bT \quad (1.16)$$

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 хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика (S). Для измерения площадей пиков существует несколько приемов. Упрощенный метод состоит в умножении высоты пика (h) на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты ($w_{1/2}$). Этот метод очень распространен и достаточно точен. Его применение возможно при условии получения симметричных пиков и при полном разделении веществ.

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

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

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

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

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

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 зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси; сумму площадей всех пиков принимают за 100 %. Тогда отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси.

Этот метод основан на том предположении, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика, независимо от их строения. 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):

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

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

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

где S – 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 используется 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 кон-

тролировать 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое: а) общее время удерживания; б) приведенное (исправленное) время удерживания; в) общий удерживаемый объем; г) приведенный (исправленный) удерживаемый объем?
2. В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?
3. Почему предпочитают использовать исправленный удерживаемый объем, а не объем удерживания?
4. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
5. Почему идентификацию компонентов не рекомендуется вести по абсолютным временам удерживания?
6. Какие другие способы идентификации компонентов применяют в хроматографическом анализе?
7. Можно ли сделать вывод о природе веществ на основании хроматографических данных?
8. Как зависит время (объем) удерживания от растворимости соединения в подвижной фазе?
9. Что такое относительный удерживаемый объем и относительное время удерживания?
10. В чем сущность основных методов количественной хроматографии: а) нормировки с поправочными коэффициентами; б) абсолютной калибровки; в) внутреннего стандарта?
11. Укажите возможности и ограничения различных количественных методов хроматографического анализа.
12. Как можно измерить площадь пика на хроматограмме? Какой зависимостью связана площадь пика с концентрацией вещества?

13. Почему способ абсолютной калибровки сравнительно редко применяют в хроматографических лабораториях?

14. Как повысить точность определения компонента по методу нормировки?

15. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?

16. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? площадь пика?

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 интересующего нас компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхности сорбента. Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы.

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

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим размером частиц (до 5–10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов произошел переход от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул. К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность. Это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных

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

Разделение компонентов достигают, меняя элюирующую силу растворителя.

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

Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффи-

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 раствори-

мость 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, фенилкарбонных 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 не-

большие 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 микроколончных 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 сильноокислотные 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 $\lambda = 253.7$ 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 20с.

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

В эксклюзионной хроматографии при анализе полимеров для определения средних молекулярных масс используют проточный нефелометр.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
2. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в жидкостной хроматографии?
3. Какова роль основных узлов в жидкостном хроматографе высокого давления? Что общего и каковы принципиальные отличия от газового хроматографа?
4. Назовите три способа детектирования в жидкостной хроматографии.
5. Почему в жидкостной хроматографии предпочитают подвижные фазы с низкой вязкостью?
6. Какие варианты используются в жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии?
7. Каковы особенности эксклюзионной хроматографии?
8. Как изменяется время (объем) удерживания молекул в эксклюзионной хроматографии с увеличением их размера?
9. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый варианты ВЭЖХ?

1.7. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Определение качественного состава смеси на основе характеристик удерживания

Цель работы: Идентифицировать компоненты хроматографируемой смеси по объемам удерживания и для идентифицированных компонентов рассчитать удельные удерживаемые объемы.

Сущность работы: Газовая хроматография позволяет проводить индивидуальную и групповую идентификацию веществ (т.е. отнесение их к определенной группе соединений). Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующего приема: сравнивают характеристики удерживания компонентов анализируемой смеси с характеристиками удерживания

стандартов, компонентов стандартных смесей или с табличными данными.

Характеристики удерживания

1. *Расстояние удерживания* l_R , мм – расстояние от момента ввода пробы на хроматограмме до максимума соответствующего пика. l_0 – расстояние удерживания несорбирующегося компонента, мм, определяется от момента ввода пробы до максимума пика несорбирующегося компонента;

2. *Исправленное (приведенное) расстояние удерживания*, l'_R – расстояние от вершины пика несорбирующегося компонента до максимума соответствующего пика, мм;

$$l'_R = l_R - l_0 \quad (1.20)$$

3. *Время удерживания* t_R , мин – время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика.

Время удерживания можно рассчитать, зная линейную скорость движения диаграммной ленты в потенциометре U_l , мм/мин:

$$t_R = \frac{l_R}{U_l} \quad (1.21)$$

(часто время удерживания измеряется непосредственно с помощью секундомера).

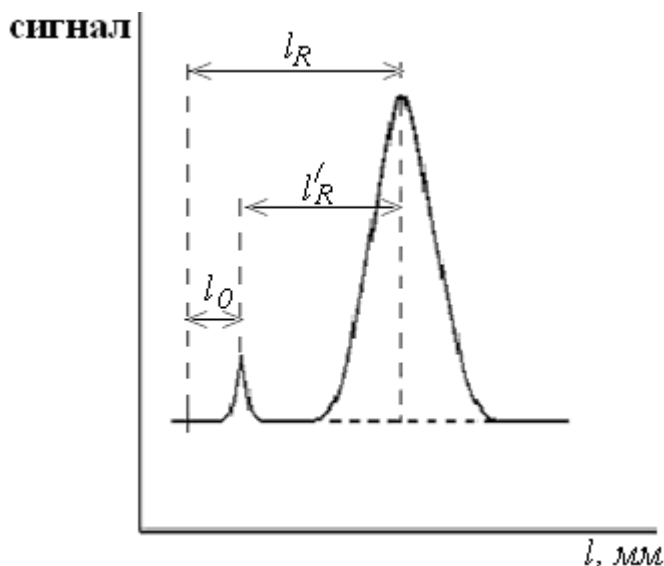


Рис. 1.8. Хроматограмма, иллюстрирующая расстояние удерживания

4. *Исправленное время удерживания* t'_R , мин – время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося компонента до появления максимума пика соответствующего соединения,

$$t'_R = t_R - t_0 = \frac{l'_R}{U_n} \quad (1.22),$$

где t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента.

Время удерживания есть функция длины колонки, скорости потока газа-носителя, сорбируемости, температуры. величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является объем удерживания.

5. *Объем удерживания* (удерживаемый объем), V_R , мл – объем газа-носителя при температуре колонки, прошедшего через колонку за время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума соответствующего пика хроматограммы.

$$V_R = F_C \cdot t_R \quad (1.23),$$

где F_C – исправленная объемная скорость газа носителя, мл/мин.

Объемная скорость газа-носителя F_R измеряется на выходе из колонки жидкостным расходомером. Для расчета истинного (исправленного) значения F_C следует учитывать давление насыщенного пара рабочей жидкости расходомера (обычно воды), p_{H_2O} , при температуре расходомера T_p , тогда ,

$$F_C = F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{T_K}{T_p} \quad (1.24)$$

где F_R - измеренная объемная скорость расхода газа-носителя на выходе из колонки, мл/мин.; p_0 - давление газа на выходе из колонки, обычно 1 атм; T_K – температура колонки, К.

6. *Приведенный (исправленный) объем удерживания* V'_R , мл – объем удерживания с поправкой на объем удерживания несорбирующегося компонента (V_0). Рассчитывается по формуле:

$$V'_R = V_R - V_0 = F_C \cdot t'_R \quad (1.25)$$

7. *Эффективный (истинный) объем удерживания* V_N , мл – приведенный объем удерживания, исправленный с учетом перепада давления в колонке:

$$V_N = V'_R \cdot j = F_C \cdot t'_R \cdot j \quad (1.26),$$

где j – поправочный коэффициент, учитывающий сжимаемость газа носителя в колонке:

$$j = \frac{3 \left(p_i / p_0 \right)^2 - 1}{2 \left(p_i / p_0 \right)^3 - 1} \quad (1.27)$$

где p_i – давление газа-носителя на входе в колонку, атм; p_0 – давление газа-носителя на выходе из колонки, равное 1 атм.

Таким образом, истинный удерживаемый объем равен:

$$V_N = (t_R - t_0) \cdot F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{3 \cdot \left(p_i / p_0 \right)^2 - 1}{2 \left(p_i / p_0 \right)^3 - 1} \cdot \frac{T_K}{T_P} \quad (1.28)$$

6. *Удельный объем удерживания при температуре колонки*, V_q^T – истинный объем удерживания, отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке. Рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_N / q \quad (1.29),$$

где q – масса неподвижной жидкой фазы в колонке, г.

9. *Удельный объем удерживания V_q^0* – удельный объем удерживания при температуре колонки, приведенный к 273 К, рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_q^0 \cdot \frac{273}{T_K} \quad (1.30)$$

В газожидкостной хроматографии удельный удерживаемый объем представляет собой физико-химическую константу. Значение ее зависит только от природы жидкой фазы и не зависит от условий хроматографического разделения. Величина V_q^0 может быть использована для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

Выполнение работы. На газовом хроматографе снимают хроматограммы полученной контрольной смеси. Условия хроматографирования определяются природой анализируемой смеси. На полученных хроматограммах измеряют расстояния удерживания пиков отдельных компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают их объемы удерживания. Сравнивая V_R' компонентов смеси с V_R' индивидуальных веществ, идентифицируют пики контрольной смеси.

Для идентифицированных компонентов смеси рассчитывают удельные удерживаемые объемы. Результаты расчета сводят в таблицу.

Расчет характеристик удерживания

№	Компонент	l'_R , мм	t'_R , мин.	V'_R , мл
1.				
2.				

Работа 2. Определение количественного состава многокомпонентной смеси

Цель работы: Определить содержание отдельных компонентов контрольной смеси методом внутренней нормализации без учета калибровочных коэффициентов (методом простой нормировки).

Сущность работы: Для определения количественного состава анализируемой смеси используют зависимость между содержанием данного компонента в смеси и размерами соответствующего ему пика на хроматограмме. Чаще всего количественную оценку хроматограмм производят по площади пиков S . Упрощенный метод измерения площади пика состоит в умножении высоты пика на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты.

Метод простой нормировки основан на предположении, что вещества, независимо от их строения, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика. Это приближено выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа – носителя применяется газ, теплопроводность которого приблизительно на порядок отличается от теплопроводности анализируемых веществ (детектор – катарометр). Такими обычно являются водород и гелий.

Площадь каждого пика рассчитывают путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на полувысоте пика:

$$S = h \cdot w_{1/2} \quad (1.31)$$

Расчет содержания данного компонента в анализируемой смеси проводят по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100 \quad (1.32),$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента, %; S_i – площадь пика i -го компонента, мм²; $\sum_{i=1}^n S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов, мм².

Метод простой нормировки не дает точных результатов в случае различной чувствительности детектора по отношению к разделяемым компонентам смеси.

Выполнение работы: На газовом хроматографе снимают 2–3 воспроизводимых хроматограммы контрольной смеси. Рассчитывают площади пиков отдельных компонентов и определяют содержание компонентов в смеси. Результаты оформляют в виде таблицы.

Таблица

Расчет состава смеси

№	Компонент	Высота пика, мм	Ширина полупика, мм	Площадь пика, мм ²	Содержание компонента, ω , %

Работа 3. Определение критериев разделения

Цель работы:

1. Определить степень разделения 2-х компонентов и селективность жидкой фазы на 2-х колонках.
2. Определить эффективность хроматографических колонок (число теоретических тарелок и ВЭТТ) с различными жидкими фазами.
3. Определить критерии разделения и сравнить две хроматографические колонки по эффективности и селективности.

Сущность работы. Для оценки хроматографического разделения компонентов пользуются тремя группами критериев.

1. Первая группа критериев зависит от природы сорбента и сорбата (разделяемых компонентов), от температуры и характеризует качество разделения в зависимости от различия абсорбируемости или растворимости разделяемых веществ. К критериям этой группы относятся степень разделения α_{21} и критерий селективности жидкой фазы K_C , которые определяется соотношениями:

$$\alpha_{21} = \frac{V_{R,2} - V_0}{V_{R,1} - V_0} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} = \frac{l_{R,2} - l_0}{l_{R,1} - l_0} \quad (1.33),$$

$$K_C = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{V_{R,2} + V_{R,1}} = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,2} + t_{R,1}} = \frac{l_{R,2} - l_{R,1}}{l_{R,2} + l_{R,1}} \quad (1.34),$$

где V_R, t_R, l_R – объем, время, расстояние удерживания разделяемых компонентов смеси, соответственно; V_0, t_0, l_0 – объем, время, расстояние удерживания несорбирующегося компонента смеси.

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

Для неразделяемых веществ $K_C = 0$, при полном разделении значение $K_C \rightarrow 1$. Селективность жидкой фазы не зависит от размеров колонки, природы газа-носителя, от количества введенной в колонку пробы.

2. Вторая группа критериев обусловлена кинетическими и диффузионными факторами, которые вызывают размывание хроматографических полос. К этим факторам относятся: размеры колонки, природа газа-носителя, скорость потока, температура колонки, количество вводимой в колонку пробы и др. Совокупность параметров хроматографического опыта, входящих во вторую группу, от которых так же, как от селективности, зависит качество разделения, можно назвать общим термином – эффективность.

Эффективность хроматографической колонки выражается числом теоретических тарелок N или высотой, эквивалентной теоретической тарелке, (ВЭТТ), H .

Процесс разделения смеси веществ в хроматографической колонке подобен разделению на тарельчатых ректификационных колонках. По аналогии с теорией дистилляционных колонн хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней – тарелок, через которые периодически проходят порции газа. 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 или растворения и испарения, а сама колонка рассматривается как система, состоящая из совокупности многих ступеней – тарелок.

Длина элементарного участка колонки, на котором достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах, называется условно **высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)**.

Существует простая зависимость:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.36),$$

где L – длина хроматографической колонки, см;

N – число теоретических тарелок

Число теоретических тарелок связано с параметрами хроматографического пика соотношениями:

$$N = 5,54 \left(\frac{l'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{V'_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (1.37),$$

где l'_R , t'_R , V'_R – приведенные (исправленные) расстояние, мм, время, мин, объем удерживания, мл, соответственно; $w_{1/2}$ – ширина хроматографического полупика (ширина пика, измеренная на $1/2$ его высоты), мм.

Число теоретических тарелок зависит от длины колонки и свойств сорбента. ВЭТТ зависит только от типа сорбента и характера его упаковки в колонке. Чем больше N и меньше ВЭТТ для колонки, тем эффективнее происходит разделение на колонке.

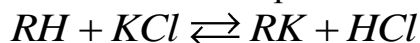
Выполнение работы: На газовом хроматографе в идентичных условиях, но с разными хроматографическими колонками поочередно снимают хроматограммы полученной контрольной смеси. Условия хроматографирования определяются природой анализируемой смеси. На полученных хроматограммах измеряют расстояния удерживания пиков отдельных компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают их объемы удерживания (времена удерживания). Затем рассчитывают число теоретических тарелок N , высоту, эквивалентную теоретической тарелке H , критерии разделения α_{21} и K_C и оценивают эффективность колонок. Результаты оформляют в виде таблицы.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

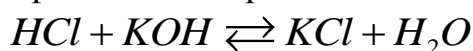
Работа 1. Определение содержания в растворе нейтральных солей

Цель работы: определить содержание в растворе нейтральных солей с применением катионита.

Сущность работы. Определение основано на том, что при пропуске раствора нейтральной соли (например, KCl , $NaNO_3$, K_2SO_4 и др.) через колонку с сильнокислотным катионитом в H^+ -форме катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется сильная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе:



Количество выделившейся кислоты в элюате (элюат – раствор, вытекающий из колонки) определяют титрованием щелочью:



В качестве сильнокислотного катионита можно использовать в этом случае катионит марки КУ-2 в H^+ -форме.

Выполнение работы

1. Готовят колонку с катионитом к работе, проверяя элюат из колонки на нейтральность. Для этого отбирают в маленькую пробирку вытекающий из колонки раствор и прибавляют индикатор метилоранж. Если при этом окраска раствора в пробирке станет желтой, то считают, что элюат имеет нейтральную среду, и колонка с катионитом готова к проведению дальнейших работ. В случае, если метилоранж в элюате окрашен в розовый или оранжевый цвет, через колонку с катионитом пропускают небольшими порциями по 10-15 мл дистиллированную воду до тех пор, пока среда элюата не станет нейтральной.

2. Анализируемый раствор нейтральной соли, помещенный в мерную колбу вместимостью 100мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через подготовленную колонку с катионитом со скоростью примерно 2 капли в 1 секунду. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу. Для полного вымывания выделившейся кислоты через колонку пропускают дистиллированную воду небольшими порциями по 10-15 мл, **собирая промывные воды в ту же коническую колбу**, до тех пор, пока среда в элюате не станет **нейтральной** (проверяют по метилоранжу, отбирая небольшие порции элюата в пробирку). Затем содержимое конической колбы оттитровывают 0,01н раствором КОН в присутствии метилового оранжевого (раствор титранта готовят заранее в мерной колбе вместимостью 100мл разбавлением 0,1н КОН). Определение нейтральной соли проводят до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Содержание соли, m , мг вычисляют по формуле:

$$m = (C_H V)_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot \frac{V_k}{V_a} \quad (1.38),$$

где C – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента анализируемой соли, г/моль; V_k – общий объем анализируемого раствора, мл; V_a – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

Примечание: при выполнении работы следует помнить, что над слоем катионообменника все время должна находиться жидкость. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионообменник следует взрыхлить стеклянной палочкой.

Работа 2. Определение динамической обменной емкости катионита

Цель работы: определить динамическую обменную емкость катионита

Сущность работы. Свойство ионита поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуется обменной емкостью. Обменную емкость выражают количеством миллимоль-эквивалентов обменивающегося иона на единицу массы сухой смолы или объема набухшего ионита (мэкв/г или мэкв/мл).

В настоящее время ионный обмен широко используется для устранения жесткости природных вод, которая обусловлена наличием в воде солей кальция и магния. При пропускании такой воды через колонку с катионитом в Na^+ -форме, катионы магния и кальция поглощаются ионитом, а вместо них в элюат поступает эквивалентное количество ионов натрия. Определение обменной емкости катионита в этой работе практически сводится к фиксированию момента проскока, когда часть ионов кальция и магния будет проходить в элюат, хотя пропускаемая через катионит жесткая вода еще будет обменивать ионы кальция и магния на ионы натрия.

При выполнении данной работы следует:

1. Определить жесткость пропускаемой через катионит исходной воды;
2. Определить динамическую обменную емкость катионита, пропуская исходную воду с установленной жесткостью через катионит в Na^+ -форме и фиксируя момент проскока ионов кальция и магния в вытекающем из колонки растворе (элюате)

Выполнение работы

1. Определение жесткости воды

В коническую колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл жесткой воды, приливают цилиндром 90 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, добавляют щепотку индикатора эриохром черного или хром темно-синего. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б, добавляя его по каплям до перехода фиолетово-красного в синий. Титрование повторяют до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Расчет жесткости воды проводят по формуле:

$$Ж(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_H \cdot V \cdot 1000}{10}, \text{ мэкв/л} \quad (1.39),$$

где V – средний объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; C_H – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль экв/л; 10 – объем воды (мл), взятой для титрования; 1000 – множитель для перехода единиц измерения от моль экв к ммоль экв (мэкв)

2. Определение ДОЕ катионита.

Через ионообменную колонку с катионитом в Na^+ -форме пропускают воду, жесткость которой предварительно определялась трилонометрически. Устанавливают момент проскока ионов кальция и магния в элюате. Для этого в маленькую пробирку вносят каплю раствора индикатора в аммонийном буфере и добавляют несколько капель вытекающей из ионообменной колонки воды. Если цвет содержимого пробирки голубой, проскока еще не произошло. Если у раствора наблюдается сиреневатый оттенок, то в элюате, вытекающем из колонки, уже появились ионы кальция или магния. При этом фиксируется объем пропущенной воды до проскока, т.е. объем умягченного элюата. Объем катионита вычисляют путем умножения площади сечения колонки на высоту слоя катионита. (При диаметре колонки в 2 см площадь сечения ее составляет 3.14 см^2).

Расчет динамической обменной емкости катионообменника проводят по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_1 \cdot \text{Ж}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V_2}, \text{ мэкв/м}^3 \quad (1.40),$$

где V_1 – объем умягченного элюата, мл; V_2 – объем катионита, см^3 ;
 $\text{Ж}(\text{H}_2\text{O})$ – жесткость пропускаемой через колонки воды, мэкв/л;
1000 – множитель для перевода единиц измерения от мэкв/л к мэкв/м³.

Работа 3. Определение ионов никеля и цинка в смеси с использованием разделения их на анионите

Цель работы: определить содержание никеля и цинка в смеси с использованием их предварительного разделения на анионите АВ-17 в Cl^- -форме.

Сущность работы.

Для разделения катионов $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ используют способность ионов цинка образовывать с HCl отрицательно заряженный хлоридный комплекс $[\text{ZnCl}_3]^-$. Ионы никеля таких комплексов не образуют. При пропускании через колонку с анионообменником в Cl^- -форме раствора, содержащего катионы никеля и отрицательно заряженные ком-

плексные ионы цинка, происходит поглощение последних, а ионы никеля проходят через анионообменник в элюат.

Выполнение работы

1. Разделение цинка и никеля

В стакан емкостью 100мл помещают смесь из 1,5–3 мл 0,25 М раствора $ZnSO_4$ и 1,5–3мл 0,25 М раствора $NiSO_4$.

К анализируемому раствору добавляют 5 мл 6 М раствора HCl , при этом катионы цинка образуют хлоридные комплексные анионы $[ZnCl_3]^-$. Полученный раствор пропускают со скоростью 1 капля в 1 секунду через колонку с анионитом АВ-17 в Cl^- -форме. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы никеля, собирают в коническую колбу емкостью 250 мл. Для полного вымывания из анионита ионов никеля через колонку пропускают отдельными порциями по 10-15 мл около 100мл 2М раствора HCl .

Для извлечения ионов цинка анионит промывают 100мл дистиллированной воды со скоростью 2 капли в 1 секунду. Промывание проводят отдельными порциями по 10–15 мл дистиллированной воды так, чтобы каждая новая порция прибавлялась только после полного вытекания предыдущей. Элюат, содержащий ионы цинка, собирают в другую коническую колбу емкостью 250мл.

Следует помнить, что над слоем анионита всегда должна находиться жидкость.

2. Определение никеля

Содержание ионов никеля в солянокислом растворе определяют комплексометрическим методом. Для этого в коническую колбу с ионами никеля добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 6М раствора $NaOH$ и по каплям 12 % NH_4OH до изменения окраски красной лакмусовой бумаги в серо-голубой цвет (красную лакмусовую бумагу помещают в раствор и, не вынимая ее, следят за изменением цвета). После этого добавляют щепотку индикатора мурексида и титруют трилоном Б до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую.

Содержание никеля определяют по формуле:

$$m(Ni^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000} \quad (1.41),$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л;
 V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

$M_{\text{э}}(\text{Ni}^{2+})$ – молярная масса эквивалента никеля в данной реакции, г/моль экв;

$m(\text{Ni}^{2+})$ – масса никеля в исследуемом растворе, г

3. Определение цинка

В коническую колбу, содержащую ионы цинка, добавляют по каплям из бюретки 12 % раствор аммиака до щелочной среды по красному лакмусу, 5 мл аммиачной буферной смеси, щепотку индикатора эриохрома черного или хрома темно-синего и титруют трилоном Б до изменения фиолетово-красной окраски в синюю.

Содержание цинка определяют по формуле:

$$m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{э}}}{1000} \quad (1.42),$$

где C – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л;
 V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл; $M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+})$ – молярная масса эквивалента цинка в данной реакции, г/моль-экв;
 $m(\text{Zn}^{2+})$ – масса цинка в исследуемом растворе, г

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Разделение и обнаружение галогенидов

Цель работы: разделить и идентифицировать галогенид-ионы методом одномерной восходящей тонкослойной хроматографии.

Сущность работы: В тонкослойной хроматографии (ТСХ) процесс разделения происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. В органическом анализе наибольшее распространение получила адсорбционная ТСХ (подвижная фаза – жидкость, неподвижная фаза – адсорбент).

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на пластинку сорбента на небольшом расстоянии от края наносят на линию старта каплю разделяемой смеси, пластинку подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по сорбенту, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид пятен, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения.

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ (рис. 1.9).

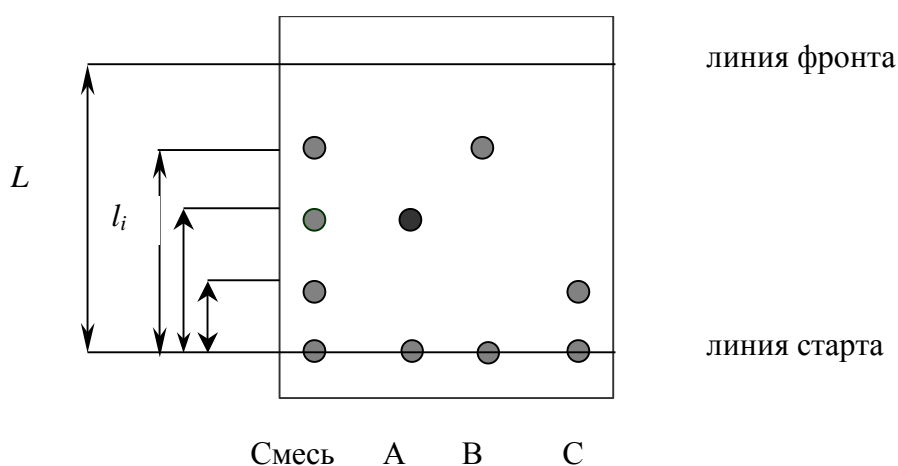


Рис.1.9. Плоскостная хроматограмма. Определение R_f

Величину R_f рассчитывают по формуле:

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (1.43),$$

где l – расстояние от линии старта до центра пятна компонента, см;
 L – расстояние, пройденное ПФ от линии старта до линии фронта, см.
 Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по пластинке.

Величина R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и от присутствия других веществ, но зависит от природы вещества, природы ПФ и НФ и температуры. Качественный анализ проводят, сравнивая R_f компонентов смеси и стандартных веществ.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор NaCl, 1 М.
2. Стандартный раствор KBr, 1 М.

3. Стандартный раствор КJ, 1 М.
4. Бромкрезоловый пурпурный, 0,1%-ный раствор в этаноле с добавлением 1 капли аммиака.
5. Подвижная фаза – смесь ацетона (65 мл), н-бутанола (20 мл), конц. аммиака (10 мл), дистиллированной воды (5 мл).
6. Хроматографическая пластинка марки «Silufol» или др.
7. Капилляры стеклянные
8. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На дно хроматографической камеры помещают подвижную фазу (высота слоя около 0,5 см), закрепляют на задней стенке камеры кусочек фильтровальной бумаги, смоченный в растворителе, затем закрывают крышкой и оставляют на 15–20 мин для насыщения камеры парами ПФ.

2. На хроматографической пластинке на расстоянии около 1 см от краев отмечают линию старта и линию фронта и с помощью капилляра наносят на стартовую линию каплю раствора разделяемой смеси, рядом наносят по капле растворов индивидуальных галогенидов, используемых в качестве стандартов.

3. Пластинку высушивают, помещают в хроматографическую камеру и плотно закрывают крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру. Анионы продвигаются по пластинке в виде аммонийных солей, катионы щелочных металлов остаются на старте.

4. Когда фронт ПФ пройдет заданное расстояние и произойдет разделение компонентов, пластинку вынимают, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к идентификации пятен.

5. Для обнаружения пятен хроматограмму опрыскивают раствором бромкрезолового пурпурного и подсушивают. Аммонийные соли дают желтые пятна, а ионы щелочных металлов – ярко-синие (на старте). После хроматографирования сопоставляют положение пятен исследуемой смеси и индивидуальных веществ, затем делают вывод о присутствии или отсутствии их в анализируемом растворе.

6. Для идентификации компонентов сравнивают рассчитанные величины R_f для компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают коэффициент разделения α для пар ионов как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения. Делают вывод о закономерности изменения величины R_f в ряду галогенид-ионов.

БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Работа 1. Разделение железа (III) и меди (II)

Цель работы: разделить и идентифицировать ионы железа и меди методом круговой бумажной хроматографии.

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом фильтровальная бумага.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец (см. рис.1.10), которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения.

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

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

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см;

L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

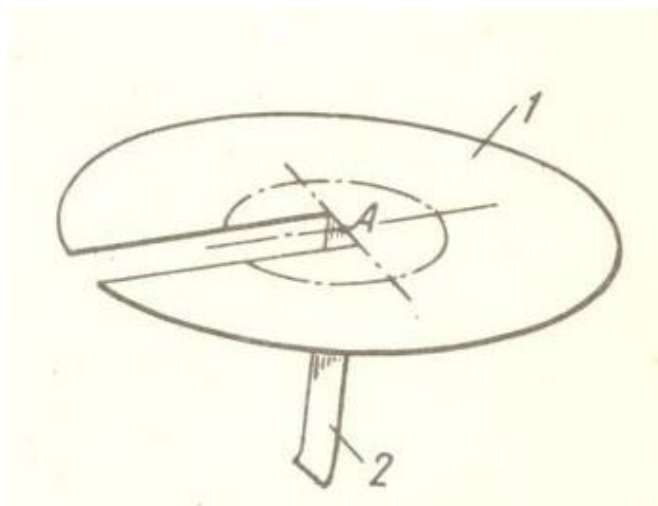


Рис.1.10. Круговая хроматограмма

1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора

Величина R_f каждого катиона не зависит от концентрации определяемого катиона, температуры, присутствия других катионов и природы аниона, с которым связан изучаемый катион, но зависит от состава и свойств используемой ПФ, а также сорта хроматографической бумаги.

У катионов железа (III) и меди (II) значения R_f значительно отличаются по величине. Поэтому удастся их четкое разделение на бумаге.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор соли Fe^{3+} , 1 мг/мл
2. Стандартный раствор соли Cu^{2+} , 1 мг/мл
3. Раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10% -ный
4. Подвижная фаза – смесь этанола с 5М HCl (9:1) по объему
5. Обеззоленная фильтровальная бумага «синяя лента»
6. Капилляры стеклянные
7. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На круглом обеззоленном фильтре «синяя лента» диаметром 12,5 см простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.2).

2. На центр фильтра с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят простым карандашом, т.е. фиксируют его по-

ложение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. Кислоту добавляют к органическому растворителю, чтобы предотвратить адсорбцию ионов бумагой. На кристаллизатор сверху помещают фильтр, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет заданное расстояние, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} фильтр опрыскивают раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из стеклянного пульверизатора (*металлический непригоден!*). В результате на хроматограмме проявляется синяя зона $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и коричневая зона $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

5. Рассчитывают для обоих катионов значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения катионов.

Работа 2. Разделение смеси аминокислот

Цель работы: разделить и идентифицировать смесь простейших аминокислот – α -аланина и аспарагиновой кислоты методом круговой бумажной хроматографии.

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом хроматографическая бумага.

Разделению смеси аминокислот мешают следы металлов в бумаге для хроматографии, которые вымывают раствором 8-оксихинолина или комплексона III. Для этого из хроматографической бумаги № 1 или № 2 вырезают круглые листки диаметром 10–12 см и обрабатывают 0,1%-ным раствором 8-оксихинолина, приготовленным на смеси н-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении по объему (8:1:1). Бумагу погружают на 1–2 мин в раствор 8-оксихинолина, затем подсушивают, помещают в хроматографическую камеру и пропускают ПФ до

полного обесцвечивания темноокрашенных соединений 8-оксихинолина с катионами металлов. Затем бумагу многократно промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Эта подготовка выполняется заблаговременно.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (см. рис.1.10, предыдущая работа).

Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

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

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см;

L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

При этом в качестве подвижной фазы используют смесь н-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5), смесь тщательно взбалтывают и после расслоения берут верхний слой. Проявителем служит раствор с массовой долей нингидрина 0,25% в водонасыщенном н-бутиловом спирте. Нингидрин дает с аминокислотами оранжево-коричневое окрашивание бумаги.

Растворы, реактивы, аппаратура.

1. Стандартный раствор α -аланина, 0,5 мг/мл
2. Стандартный раствор аспарагиновой кислоты, 0,5 мг/мл
3. Раствор нингидрина 0,25% в водонасыщенном *n*-бутиловом спирте
4. Подвижная фаза – *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5)
5. Хроматографическая бумага № 1 или № 2
6. Капилляры стеклянные
7. Хроматографическая камера

Выполнение работы

1. На предварительно подготовленной хроматографической бумаге простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.1.10).

2. На центр бумаги с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят простым карандашом, т.е. фиксируют его положение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. На кристаллизатор сверху помещают круг бумаги, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет расстояние, не доходя до края бумаги, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации аспарагиновой кислоты и α -аланина бумагу опрыскивают проявителем из стеклянного пульверизатора. Из появляющихся двух кольцевых окрашенных зон локализации первая принадлежит аспарагиновой кислоте, вторая – α -аланину.

5. Рассчитывают для обеих аминокислот значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения аминокислот.

ГЛАВА 2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа основаны 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. Для наблюдения и исследования таких 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 ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$). 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, проходящихся на 1 см. Если длина волны выражена в сантиметрах (см), то

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (2.1)$$

Энергия электромагнитного излучения E зависит от частоты излучения и определяется соотношением

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

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, $10^{-4} \div 10^{-1}$ нм	ядерные реакции
рентгеновские	рентгеновская $10^{-1} \div 10^1$ нм	изменение состояний внутренних электронов
вакуумная УФ-спектроскопия	вакуумное УФ-излучение $10 \div 180$ нм	изменение состояний валентных электронов
оптическая УФ-спектроскопия	УФ-излучение $180 \div 400$ нм	изменение состояний валентных электронов
спектроскопия в видимой области	видимая область $400 \div 750$ нм	
ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния	инфракрасное излучение $10^3 \div 10^6$ нм	изменение колебательных состояний молекул
микроволновая спектроскопия	микроволновое излучение $10^{-3} \div 10^{-1}$ м	изменение вращательных состояний молекул
ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс	радиочастотная $10^{-1} \div 10^1$ 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. 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).

2.3.1. 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.

2.3.2. 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение спектроскопических методов анализа.

2. Перечислите наиболее важные характеристики электромагнитного излучения.
3. Перечислите методы оптической атомной спектроскопии.
4. Какой области спектра соответствует излучение с длиной волны а) 710 нм; б) 10,5 см; в) 6,45 мкм? Каким энергетическим переходом оно отвечает?
5. Как классифицируют методы молекулярной спектроскопии в зависимости от физических процессов в веществе?
6. Каков характер физических процессов в атомах и молекулах в зависимости от энергии электромагнитного излучения?

2.4. 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

$$\bar{\nu} = \frac{E}{ch} = Rz \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right), \quad (2.3)$$

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*:

$$\bar{\nu} = T_1(n_1) - T_*(n_*). \quad (2.4)$$

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 состояния ($E_0 \rightarrow E_1$), 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 характерно 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.

2.4.1. 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.

2.4.2. 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, Ti, 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, ис-

пользуют фотографический способ. Дуговые спектры применяют для качественного и полуколичественного анализа.

Искра. Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура $7000 \div 12000$ °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 $5000 \div 10000$ °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.

2.4.3. 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).

2.4.4. 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 фотопластины 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:

$$S = \lg \frac{I_0}{I_X}, \quad (2.5)$$

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

2.4.5. Качественный анализ

Качественный спектральный анализ основан на способности каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. 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 фотоаграфическая 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, В, Вi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в пробе может означать, что концентрация его в пробе меньше предела обнаружения.

2.4.6. Количественный анализ

Интенсивность излучения в АЭС определяется концентрацией возбужденных атомов в плазме. При термическом равновесии плазмы соотношение числа частиц в основном и возбужденном состояниях описывается уравнением Больцмана

$$N_* = N_0 \cdot \frac{g_*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2.6)$$

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

$$I = aC^b, \quad (2.7)$$

где I – интенсивность спектральной линии; a – эмпирический коэффициент, который зависит от режима работы источника возбужде-

ния, его стабильности; b – коэффициент самопоглощения. После логарифмирования уравнения Ломакина – Шайбе получается линейная зависимость, удобная для построения градуировочного графика:

$$\lg I = \lg a + b \lg C \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) 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.

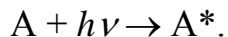
Для количественного определения элементов в методе АЭС используют метод градуировочного графика (особый вариант его – метод трех эталонов, когда для построения графика используют три стандартных образца), метод добавок и метод сравнения со стандартом.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность метода атомно-эмиссионной спектроскопии?
2. В чем роль атомизатора в атомно-эмиссионной спектроскопии?
3. Перечислите основные типы атомизаторов в атомно-эмиссионной спектроскопии. Какие из них пригодны для анализа растворов, какие – для анализа твердых веществ?
4. Каковы достоинства и недостатки средств возбуждения а) пламени, б) электрической дуги, в) электрической искры, г) индуктивно-связанной плазмы?
5. Перечислите основные узлы приборов в атомно-эмиссионной спектроскопии?
6. Назовите характеристики спектральной линии.
7. Что такое «последние» спектральные линии?
8. Укажите смысл параметров, входящих в уравнение Ломакина-Шайбе.
9. С какой целью в атомно-эмиссионной спектроскопии используется стилоскоп? Фотопластинка? Фотоэлемент? Квантометр?
10. Как выполняется качественный спектральный анализ?

2.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия

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



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».

2.5.1. 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.

2.5.2. Количественный анализ

Концентрационная зависимость поглощенной световой энергии выражается уравнением

$$A = \lg \left(\frac{I}{I_0} \right) = k l C, \quad (2.9)$$

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 поглощающего 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.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит принцип метода атомно-абсорбционной спектроскопии?
2. Перечислите основные типы атомизаторов, используемые в методе атомной абсорбции?
3. В чем преимущества электротермического способа атомизации перед пламенным в атомно-абсорбционной спектроскопии ?
4. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии необходимо использовать достаточно монохроматичные источники излучения?
5. Что является аналитическим сигналом в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как он связан с концентрацией определяемого компонента?
6. Какие достоинства и недостатки характерны для метода атомно-абсорбционной спектроскопии?
7. Перечислите основные узлы приборов в атомно-абсорбционной спектроскопии.
8. В каком агрегатном состоянии должна находиться проба при введении в пламя в атомно-абсорбционной спектроскопии?

2.6. 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.

- **Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия).** Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180 \div 400$ нм.
- **Спектроскопия видимой области.** Используется видимая часть спектра с набором длин волн: $400 \div 760$ нм.
- **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 за-

висимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают **фотометрический** и **спектрофотометрический** методы. Их сравнительная характеристика приведена в табл. 2.2.

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.

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 $\lambda = \text{const}$; электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$

2.6.1. Происхождение молекулярных спектров поглощения

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 стационар-

ном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} \quad (2.10)$$

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

$$E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}} = 1:10^2:10^3 \quad (2.11)$$

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 M можно представить как

двухступенчатый процесс, первая ступень которого выражается следующим образом:



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



Релаксация может произойти в результате разрушения M^* с образованием новых веществ – фотохимическая реакция, а также при переходе в невозбужденное состояние с выделением фотона – флуоресценция и фосфоресценция. Эти процессы объединяют под общим названием люминесценция:



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.

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.

2.6.2. Закон Бугера – Ламберта – Бера

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, про-

ходимого 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:

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

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

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

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

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

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

или

$$-\lg T = A = \varepsilon l C, \quad (2.18)$$

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.

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

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 D , 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

2.6.3. 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 ($> 0,01 \text{ моль/л}$) 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 (2.18) 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 (2.18) следует записывать в виде

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C \quad (2.19)$$

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:



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. 2.1), 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. 2.2).

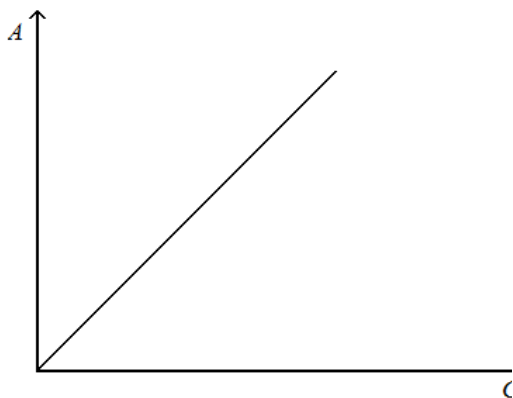


Рис. 2.1. Зависимость оптической плотности вещества от концентрации при соблюдении закона Бера

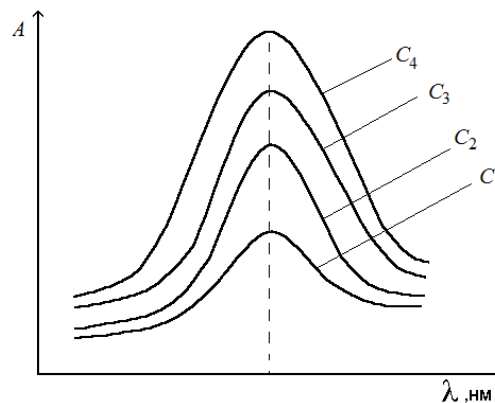


Рис. 2.2. Спектр поглощения вещества при соблюдении закона Бера. $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$

2.6.4. 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

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_m, \quad (2.20)$$

или

$$A_\lambda = l(\varepsilon_{\lambda,1}C_1 + \varepsilon_{\lambda,2}C_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,m}C_m). \quad (2.21)$$

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

Вопросы для самоконтроля

1. На изучении каких спектров основаны методы молекулярного абсорбционного спектрального анализа?
2. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
3. Перечислите причины отклонений от основного закона светопоглощения.

4. Что называется оптической плотностью и светопропусканием? В каких пределах изменяются эти величины?
5. В чем физический смысл молярного коэффициента поглощения?
6. Какова зависимость оптической плотности от концентрации, если основной закон светопоглощения а) соблюдается; б) не соблюдается?
7. Какие факторы влияют на молярный коэффициент светопоглощения?
8. В чем принципиальные отличия фотоколориметрии и спектрофотометрии?
9. Как классифицируются методы молекулярной абсорбционной спектроскопии по диапазону электромагнитного излучения?
10. Какой закон находится в основе анализа смеси веществ?
11. Какова размерность коэффициента светопоглощения, если концентрация выражена в: а) моль/л; б) мг/мл; в) мкг/л?

2.7. Представление спектров 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. 2.3).

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

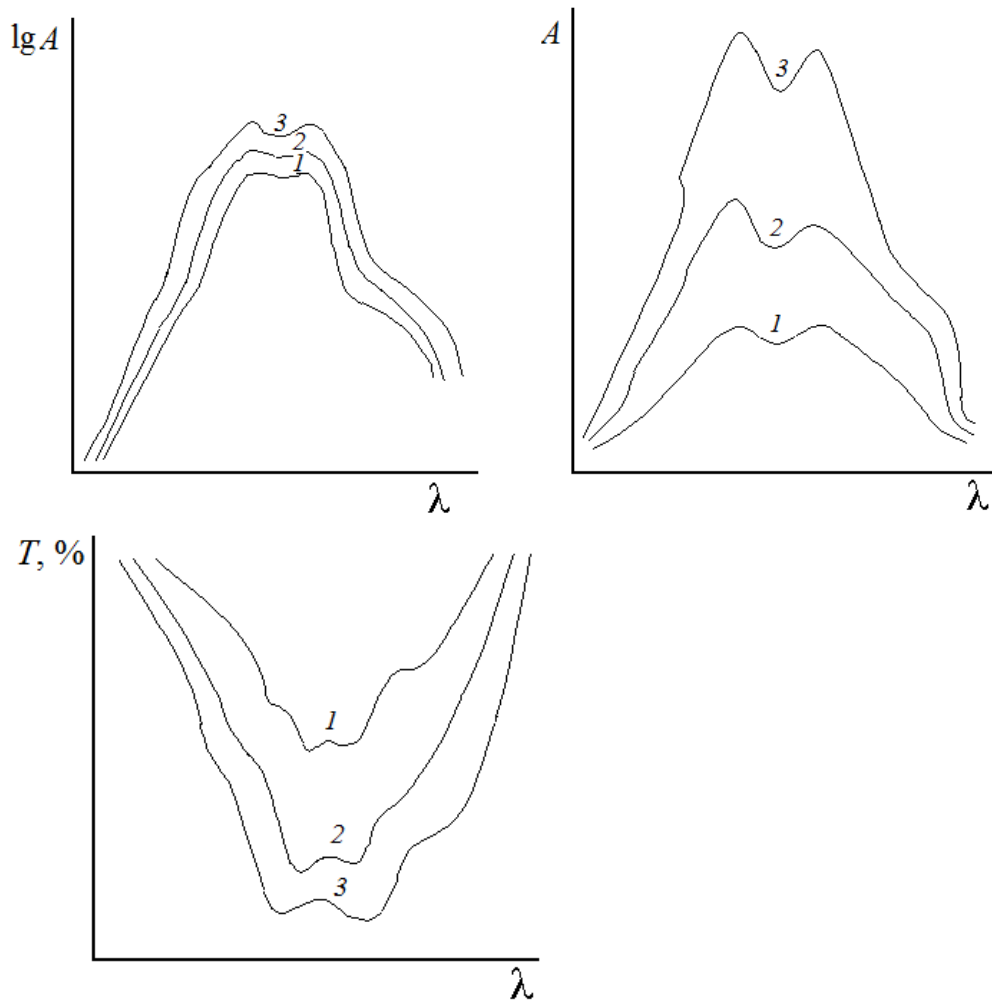


Рис. 2.3. Способы представления спектров поглощения.
 $C_1 : C_2 : C_3 = 1 : 2 : 3$

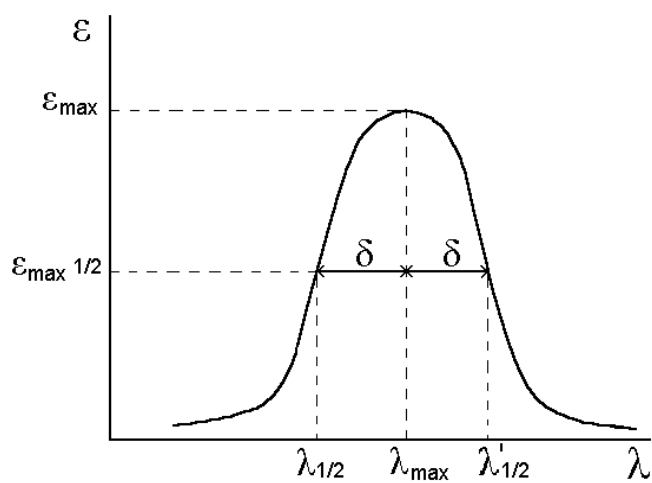


Рис. 2.4. Полоса поглощения

щие 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. 2.4). Ширину полосы поглощения принято характеризовать величиной δ – полуширина полосы поглощения; ее измеряют при $\epsilon = 1/2 \epsilon_{\max}$.

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.

2.8. Типы спектров поглощения

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.

2.8.1. 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 $10^{11} \div 10^{13}$ Гц (волновое число $\bar{\nu} \sim 10 \div 10^2$ 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.

2.8.2. Колебательные спектры

Спектры, соответствующие колебательным переходам, наблюдают в инфракрасной области ($\bar{\nu} \sim 10^2 \div 5 \cdot 10^3$ 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. Ко-

личество возможных колебаний зависит от числа атомов в молекуле; число наблюдаемых колебаний обусловлено симметрией молекул.

2.8.2.1. 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. 2.5, кривая 1).

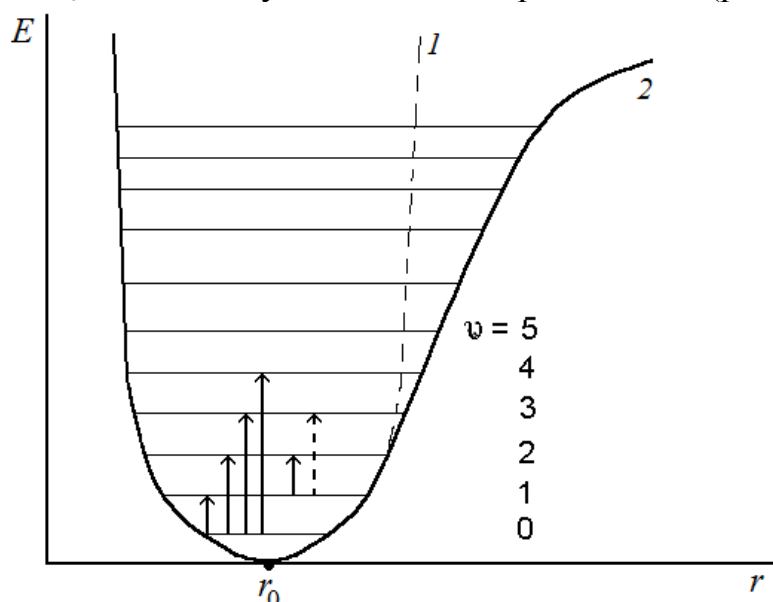


Рис. 2.5. Кривые потенциальной энергии и уровни энергии двухатомной молекулы

Собственное значение энергии определяется выражением

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

где V – колебательное квантовое число; $V = 0, 1, 2, 3 \dots$. Отметим, что при $V = 0$ (основное состояние) величина энергии $E > 0$ (нулевая колебательная энергия).

Правилами отбора в таких системах разрешены переходы, для которых

$$\Delta v = \pm 1. \quad (2.23)$$

Из сравнения уравнений (2.21) и (2.22) 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

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (2.24)$$

где M – приведенная масса, определяемая как

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.25)$$

(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 гармонического 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. Сжатую связь молекула сопротивляется сильнее, чем растяжению.

Кривые потенциальной энергии реальной молекулы имеют более сложный характер (рис.2.5, кривая 2). Энергия ангармонического осциллятора описывается уравнением

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

где D – энергия диссоциации молекулы.

Для ангармонического 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 **обертон**ы 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 момент (например, HCl, HBr и др., но не H₂, O₂ и т.п.); принято говорить, что интенсивность поглощения является мерой полярности связи.

2.8.2.2. Многоатомные молекулы

Нормальные колебания молекул. 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. 2.6.

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**.

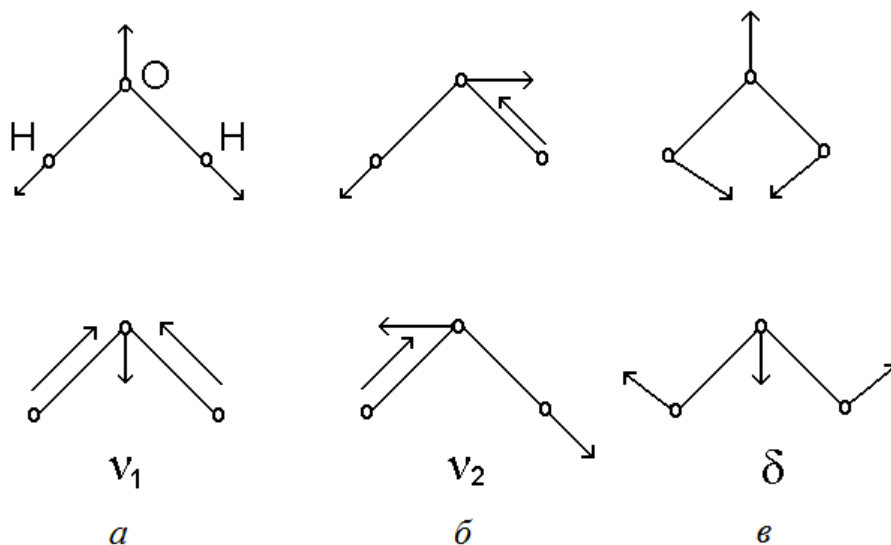


Рис. 2.6. Формы нормальных колебаний молекулы H_2O :

a – симметричные валентные колебания; *б* – антисимметричные валентные колебания; *в* – деформационные колебания

Экспериментально показано, что многочисленные структурные группы, такие как $-CH_3$, >C=C< , >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 радикалов – 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.

2.8.3. 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:

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

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. 2.7.

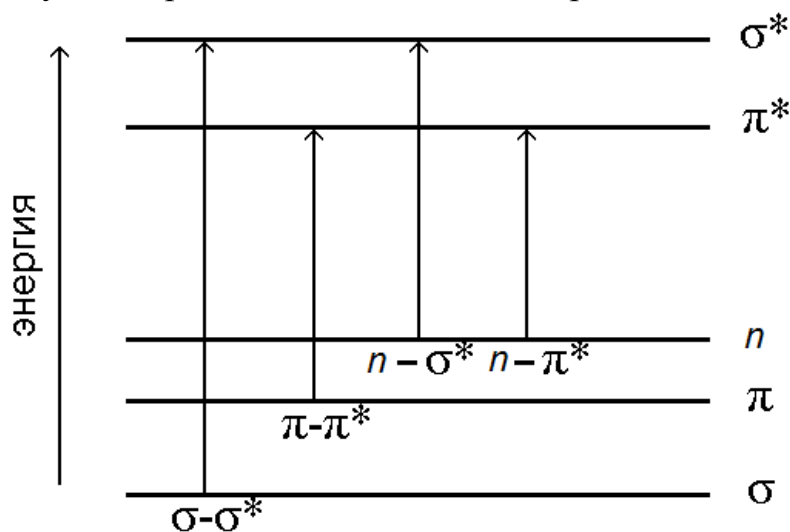


Рис. 2.7. Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов

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. По-

лучить спектр в этой области непросто, поскольку здесь поглощают компоненты атмосферы; по этой причине поглощение одинарной связи не имеет большого значения в аналитической практике.

Переход $n\text{-}\sigma^*$ связан уже с меньшими затратами энергии; полосы, связанные с этим переходом, расположены в обычном ультрафиолете ($\lambda \sim 200\div 300$ нм). Еще меньшая энергия требуется для перехода на разрыхляющие π^* -орбитали. Переходы $n\text{-}\pi^*$ и $\pi\text{-}\pi^*$ 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 , $\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{-C}\equiv\text{C-}$ и многие другие, всегда являются причиной поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Их называют хромофорными группами.

Этим же переходом $n\text{-}\pi^*$ 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 ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^3\div 10^4$) 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 слабозапрещенных 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 смеща-

ется 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).

Наложение колебательных, а иногда и вращательных переходов приводит к существенному уширению полос в электронных спектрах, т.к. колебательная структура не всегда разрешается (рис. 2.8).

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.2.8); например, с увеличением полярности растворителя колебательная структура полос размывается.

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

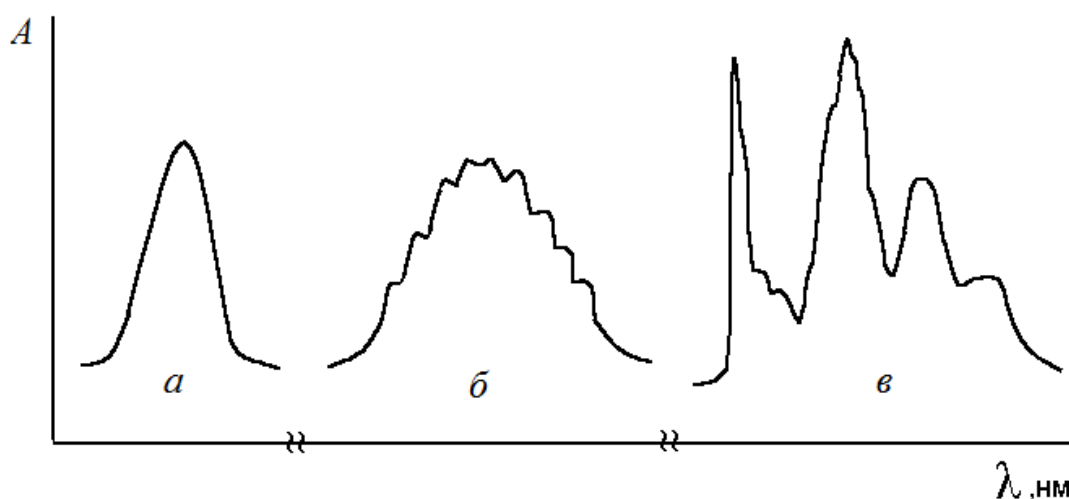


Рис. 2.8. Электронные спектры веществ:

- а* – гладкий контур, колебательная структура не проявляется;
- б* – на контуре полосы видны следы колебательной структуры;
- в* – спектр поглощения паров антрацена с четкой колебательной структурой

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое спектр поглощения вещества?

2. Назовите основные характеристики спектра поглощения?
3. В каких координатах можно представить спектр поглощения?
4. В какой области электромагнитного спектра наблюдают вращательные спектры поглощения?
5. Какой вид электромагнитного излучения приводит к появлению колебательных спектров поглощения?
6. Что такое а) валентные; б) деформационные колебания?
7. Какие типы переходов наблюдаются в электронных спектрах поглощения?
8. Что такое тонкая структура электронных спектров?
9. Какие молекулы способны давать колебательные спектры?
10. От чего зависит число возможных колебаний молекулы?

2.9. Аппаратура в абсорбционной спектроскопии

2.9.1. Блок-схема прибора

При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов абсорбционной спектроскопии в каждом из них имеется несколько основных узлов (рис. 2.9).

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.).

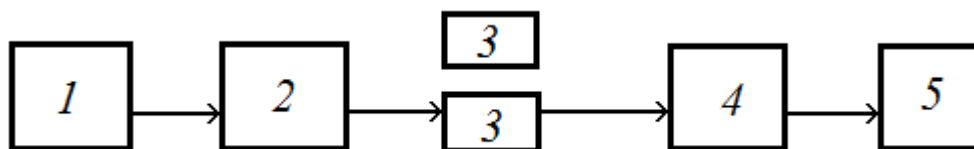


Рис. 2.9. Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения:

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 раство-

ром сравнения); часто приборы выполняют по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором.

2.9.2. 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 $350 \div 1000$ 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 $200 \div 350$ нм.

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

2.9.3. Монохроматизация излучения

Работа с узкой полосой излучения обладает следующими преимуществами: 1) возрастает вероятность подчинения поглощающей системы закону Бера (см. подразд. 2.6.2); 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 обуславливает 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 $T = 0,3 \div 0,8$; эффективная ширина пропускания обычно не превышает $5 \div 10$ 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.

2.9.4. 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные узлы приборов в абсорбционной молекулярной спектроскопии.
2. Назовите типы светофильтров.
3. Укажите источники ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучения?
4. Каково назначение монохроматоров? В чем преимущества работы с узкой полосой излучения?
5. Укажите приемники излучения в спектрофотометрии.

2.10. Применение абсорбционной спектроскопии в качественном анализе

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.).

2.10.1. 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 сбивающихся с толку острых максимумов и минимумов. Однако именно это множество пиков и обуславливает 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 (см. подразд. 2.8.2). 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 ($\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{N}$ и $\text{C} = \text{C} = \text{C}$);

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

4) 6,0÷15 мкм – одинарные валентные связи (C–H, N–H), группы —CH_3 , $\text{—CH}_2\text{—}$, —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 C–H связей $< 3000 \text{ см}^{-1}$, для ненасыщенных $> 3000 \text{ см}^{-1}$, для ароматических соединений полосы наблюдаются в области $1500\div 1600 \text{ см}^{-1}$);

2) обнаружение функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, >NH , $-\text{CN}$, $\text{>C}=\text{O}$) 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.

2.10.2. 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 характерны 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 (см. подразд. 2.8.2), 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.

2.11. Количественный анализ методами абсорбционной спектроскопии

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.

2.11.1. 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 рН среды.

2.11.2. 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 ($C_{ст}$);

б) приготовление раствора сравнения; раствор сравнения необходим для учета потерь поглощения растворителем, вспомогательными реактивами и материалом кюветы;

в) 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;

г) 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).

2.11.3. 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:

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

При величинах $\varepsilon \sim 10^5$ чувствительность определения может составлять $10^{-7} \div 10^{-6}$ 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 превы-

шающей удвоенной минимальной, нужно проводить измерение A в интервале $0,1 \div 1,0$. 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 $1 \div 2$ %.

2.12. Основные методы определения концентрации одного светопоглощающего вещества

2.12.1. 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:

$$A_x = \varepsilon l C_x; \quad (2.29)$$

$$A_{ст} = \varepsilon l C_{ст}. \quad (2.30)$$

Разделив уравнение (2.29) на (2.30), получим

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}. \quad (2.31)$$

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

2.12.2. Метод молярного коэффициента поглощения

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

$$\varepsilon = \frac{A_{ст}}{lC_{ст}} \quad (2.32)$$

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

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon l} . \quad (2.33)$$

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

2.12.3. 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.

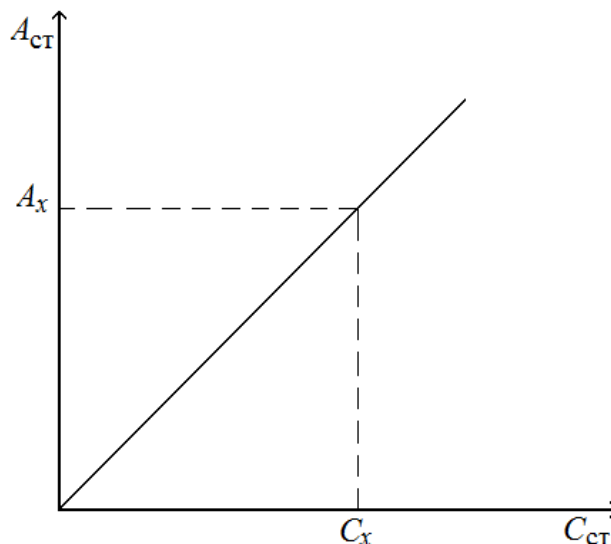


Рис. 2.10. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации вещества в растворе

Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по графику находят соответствующее ей значение концентрации C_x (рис. 2.10).

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

2.12.4. 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

$$A_x = \varepsilon l C_x, \quad (2.34)$$

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

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

откуда

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

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. 2.11).

Уравнение (2.34) показывает, что если строить график $A_{x+ст}$ как функции, то получится прямая, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, равный $-C_x$. Действительно, при $A_{x+ст} = 0$ из уравнения (2.34) следует, что $-C_{ст} = C_x$.

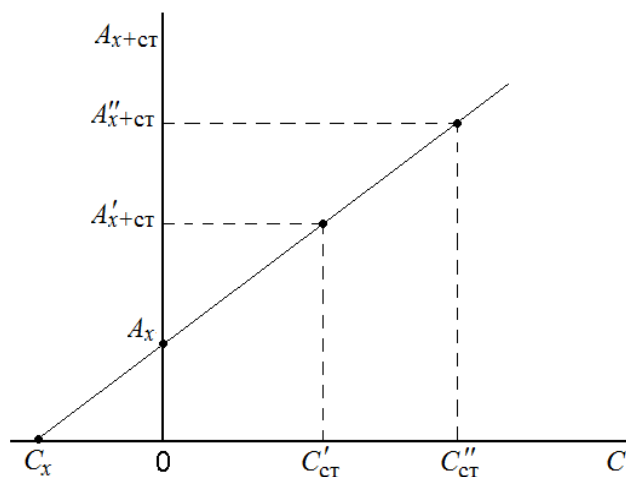


Рис. 2.11. Градуировочный график для определения концентрации вещества по методу добавок

2.12.5. 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.

1. Метод высокого поглощения – концентрация раствора сравнения меньше концентрации исследуемого раствора ($C_0 < C_x$). Готовят серию стандартных растворов с концентрациями C_1, C_2, \dots, 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:

$$A'_x = A_x - A_0 = \varepsilon l (C_x - C_0) \quad (2.37)$$

$$A'_{ст} = A_{ст} - A_0 = \varepsilon l (C_{ст} - C_0) \quad (2.38)$$

Концентрацию исследуемого раствора определяют расчетным способом или по градуировочному графику. Отличие градуировочного графика от обычного (рис. 2.10) 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.

2. 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 $A < 0,1$.

3. 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. 2.12).

Концентрацию исследуемого раствора можно определить и расчетным путем:

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

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

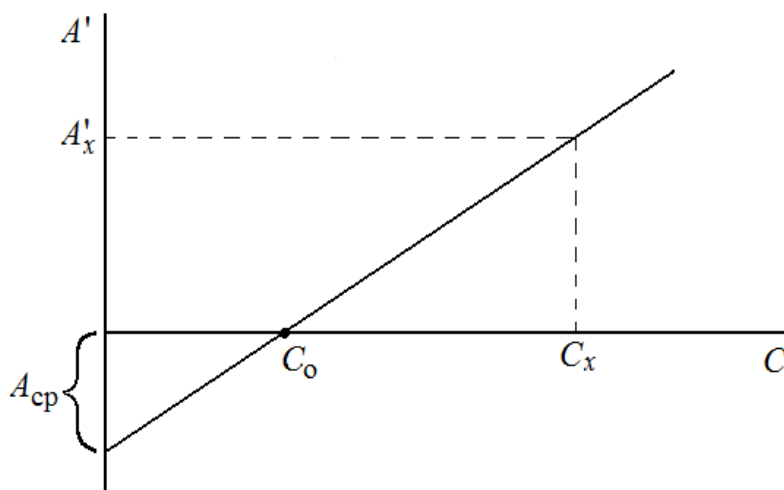


Рис. 2.12. Градуировочный график в методе двухсторонней дифференциальной фотометрии

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.

2.13. 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:

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

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

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

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

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

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.

2.14. 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%-ного пропускания, т.е. определить интенсивность света, прошедшего через образец без анализируемого компонента (I_0). Многие труд-

ности количественной ИК-спектроскопии успешно преодолеваются с помощью метода *базовой линии*, который получил большое распространение в практике. Сущность его легко понять из рис. 2.13, на котором приведен участок спектра с двумя полосами поглощения.

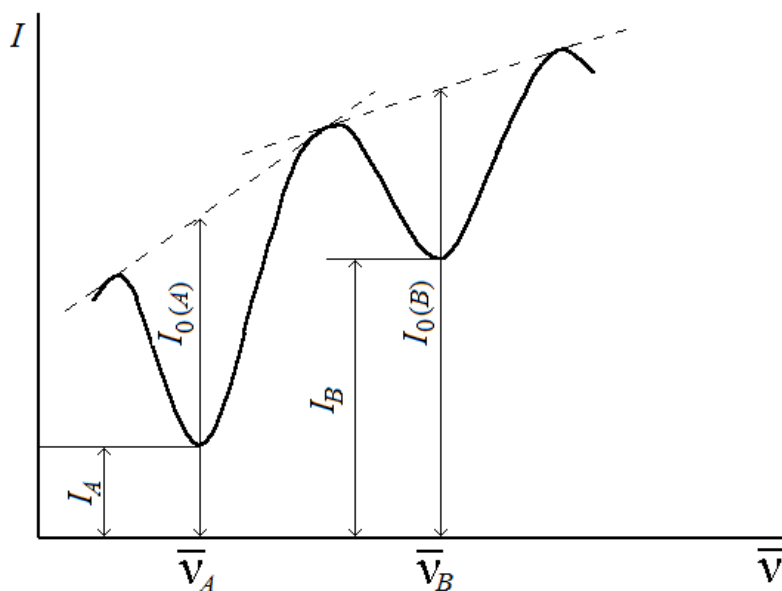


Рис. 2.13. Метод базовой линии
 ν_A, ν_B – волновые числа для полос поглощения

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 бромиды калия и прессуют в виде таблеток. На ИК-спектрах, полученных для серии проб, измеряют величину пропускания T в максимумах поглощения (минимумы полос).

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

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

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.

2.15. Другие области применения молекулярной абсорбционной спектроскопии

Фотометрические и спектрофотометрические измерения можно использовать для фиксации 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой из вариантов молекулярной абсорбционной спектроскопии наиболее перспективен для целей качественного анализа?
2. Что такое характеристические частоты?
3. Для каких областей спектра предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из: а) стекла; б) кварца; в) поваренной соли?
4. Как проводят идентификацию функциональных групп по ИК-спектрам?

5. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?
6. Дайте определение понятия «фотометрическая реакция». Какие типы реакций используются в качестве фотометрических?
7. Перечислите методы количественного определения светопоглощающего вещества.
8. В чем состоит принцип метода дифференциальной фотометрии? Каковы особенности этого метода?
9. Как проводится выбор длины волны при фотометрических измерениях?
10. В чем сущность количественного анализа в ИК-спектроскопии по методу базовой линии?

2.16. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Качественный анализ по спектрам поглощения в видимой области

Окрашенные растворы ионов металлов, обладающих интенсивным собственным поглощением, можно использовать для количественного определения больших количеств вещества, а также для идентификации веществ.

Максимум поглощения аквакомплексов меди лежит в области ≈ 800 нм, аква-ион $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ имеет несколько полос поглощения: в ИК- (≈ 1160 нм) и видимой (≈ 700 , ≈ 500 , ≈ 400 нм) областях, аква-ион $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ поглощает около 300 нм. Появление полос поглощения перманганат-иона около 500 нм и дихромат-ионов около 400 нм связывают с переносом π -электрона кислорода на d -орбиталь марганца (хрома).

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор соли меди (II), 5 мг/мл.
Стандартный раствор соли никеля (II), 10 мг/мл.
Стандартный раствор соли кобальта (II), 10 мг/мл.
Стандартный раствор KMnO_4 , 0,1 мг/мл.
Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 мг/мл.
2. Колбы мерные вместимостью 25 мл, 50 мл.
Пипетки градуированные вместимостью 10 мл.
Бюретки вместимостью 25 мл.
3. Фотоэлектроколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартных растворов.*

1.1. Готовят три стандартных раствора с содержанием соли Co(II) 50, 100, 150 мг. Для этого в мерные колбы с помощью бюретки вносят 5,0; 10,0; 15,0 мл раствора соли кобальта ($C = 10$ мг/мл), объем раствора доводят до 25 мл дистиллированной водой и перемешивают.

1.2. Готовят три стандартных раствора с содержанием соли Ni(II) 50, 100, 150 мг. Для этого в мерные колбы с помощью бюретки вносят 5,0; 10,0; 15,0 мл раствора соли никеля ($C = 10$ мг/мл), объем раствора доводят до 25 мл дистиллированной водой и перемешивают.

1.3. Готовят три стандартных раствора с содержанием соли Cu(II) 25, 50, 75 мг. Для этого в мерные колбы с помощью бюретки вносят 5,0; 10,0; 15,0 мл раствора соли меди ($C = 5$ мг/мл), объем раствора доводят до 25 мл дистиллированной водой и перемешивают.

1.4. Готовят 3 стандартных раствора с содержанием KMnO_4 0,2; 0,3; 0,5 мг. Для этого в мерные колбы пипеткой вносят 2,0; 3,0; 5,0 мл раствора KMnO_4 ($C = 0,1$ мг/мл), объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают.

1.5. Готовят 3 стандартных раствора с содержанием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2; 0,3; 0,5 мг. Для этого в мерные колбы пипеткой вносят 2,0; 3,0; 5,0 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C = 0,1$ мг/мл), объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см измеряют оптическую плотность одного из стандартных растворов (как правило, с максимальной концентрацией) поочередно со всеми светофильтрами. В качестве *раствора сравнения* используют дистиллированную воду. Измерения заносят в таблицу.

λ , нм									
A									

В качестве $\lambda_{\text{ан}}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

3.1. При выбранном значении $\lambda_{\text{ан}}$ в кювете длиной 1 см измеряют оптические плотности всех стандартных растворов, начиная с наименее концентрированного раствора. Измерения повторяют до получения 3-х воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

C , мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

3.2. При выбранной длине волны $\lambda_{\text{ан}}$ измеряют оптическую плотность одного из стандартных растворов поочередно в кюветах длиной 1, 2, 3 см. Результаты измерений заносят в таблицу.

l , см	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

Обработка результатов.

1. По данным таблицы 1 построить кривую светопоглощения (электронный спектр) в координатах $A = f(\lambda)$ (раздел 2.7, рис. 2.4).

2. Определить основные характеристики спектра поглощения:

– число полос поглощения

– длину волны в максимуме поглощения (λ_{max})

– ширину полосы поглощения

– интенсивность полосы поглощения (ε_{max} при $\lambda = \lambda_{\text{max}}$)

3. По данным таблицы 2 вычислить значение молярного коэффициента поглощения ε_{max} с учетом основного закона светопоглощения $A = \varepsilon l C$, выразив концентрацию раствора в моль/л и принимая во внимание $l = 1$. Сравнить значения ε , полученные для разных концентраций.

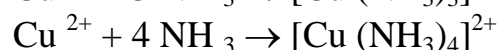
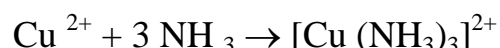
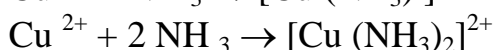
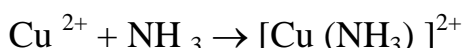
Вычислить ε для $\lambda \neq \lambda_{\text{max}}$, сравнить значения ε , полученные для разных длин волн.

По данным таблицы 3 рассчитать величину ε для разной толщины поглощающего слоя, сравнить значения.

Сделать вывод о влиянии концентрации светопоглощающего вещества, толщины поглощающего слоя, длины волны излучения на величину ε , сопоставить со справочными данными.

Работа 2. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса

Определение меди (II) основано на образовании комплексных ионов с аммиаком, обладающих интенсивной сине-фиолетовой окраской. Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Это означает, что в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение между которыми зависит от концентрации аммиака. Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе преоб-

ладает один из комплексов. Обычно определение проводят при $\lg [\text{NH}_3] = 1$, когда в растворе находится только тетрааммиакат меди. Определению мешают ионы металлов, образующие окрашенные комплексы с аммиаком, например, кобальт и никель, или малорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего влияния элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор соли меди, содержащий 1 мг меди (II) в 1 мл. Аммиак, 5%-ный раствор.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.
3. Фотоэлектроколориметр, спектрофотометр любого типа.

Выполнение работы

1. Метод градуировочного графика

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 5 стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 мг Cu (II) в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 мл стандартного раствора Cu (II), добавляют в каждую колбу по 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного стандартного раствора относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*). В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

3. Измерение оптической плотности стандартных растворов.

При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех стандартных растворов относительно дистиллированной воды. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу

$C_{\text{Cu(II),}}$ мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

4. *Анализ контрольного раствора.* В мерную колбу с анализируемым раствором, содержащим ионы меди (II), добавляют 10 мл 5%-ного

раствора аммиака и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой; раствор выдерживают 10 минут до завершения реакции. В тех же условиях измеряют оптическую плотность (A_x), данные заносят в таблицу.

5. *Обработка результатов.* По средним значениям оптической плотности стандартных растворов строят градуировочный график в координатах $A_{ст} = f(C_{ст})$ (раздел 2.12, рис. 2.10), затем по значению оптической плотности исследуемого раствора A_x с помощью графика находят соответствующее ей значение концентрации.

II. Метод добавок

1. *Приготовление исследуемых растворов.* Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором, содержащим ионы меди (II). Во вторую колбу вносят 5,0 мл, а в третью – 10,0 мл стандартного раствора Cu (II), добавляют в каждую колбу по 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного раствора относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*). В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

3. *Измерение оптической плотности.* При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех исследуемых растворов относительно дистиллированной воды. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу

$C_{Cu(II)}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

4. *Обработка результатов.* Содержание ионов меди в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; $C_{ст}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+ст}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки (раздел 2.12, рис.2.11).

III Метод дифференциальной фотометрии

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 6 стандартных растворов с содержанием 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мг меди(II). В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мл стандартного раствора меди, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-ного раствора аммиака и разбавляют содержимое колб дистиллированной водой до метки, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность раствора с наиболее интенсивной окраской относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*) в кюветах длиной 20 мм. В качестве аналитической выбирают волну, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

При выбранной $\lambda_{ан}$ измеряют оптическую плотность стандартных растворов относительно *раствора сравнения*, которым служит один из стандартных растворов, например, с содержанием меди (II) 7,5 мг. Современные фотоэлектроколориметры позволяют фиксировать отрицательные значения оптической плотности, поэтому используют прямой порядок измерений. Для фотометрических приборов стрелочного типа со шкалой используют обратный порядок измерений: оптическую плотность раствора сравнения измеряют относительно анализируемого раствора и измеренной величине приписывают знак «минус». Измерения повторяют до трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{Cu(II)}$, МГ/МЛ	A_1'	A_2'	A_3'	\bar{A}'

4. *Анализ контрольного раствора.* В мерную колбу с анализируемым раствором, содержащим ионы меди (II), добавляют 10 мл 5%-

ного раствора аммиака и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой; раствор выдерживают 10 минут до завершения реакции. В тех же условиях измеряют оптическую плотность контрольного раствора относительно выбранного раствора сравнения.

5. *Обработка результатов.* Содержание меди находят расчетным путем и по градуировочному графику.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_o + FA'_x$$

$$F = \frac{C_o - C_{ст}}{A'_{ст}} \quad \text{или} \quad F = \frac{C_{ст} - C_o}{A'_{ст}},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, C_o – концентрация вещества в растворе сравнения, $C_{ст}$ – концентрация вещества в стандартном растворе, A'_x – относительная оптическая плотность исследуемого раствора, $A'_{ст}$ – относительная оптическая плотность стандартного раствора, F – фактор пересчета

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости относительной оптической плотности от концентрации стандартных растворов (раздел 2.12, рис. 2.12)

Работа 3. Определение никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей

В щелочной среде (аммиак, щелочь) в присутствии окислителя (бром, иод, пероксид водорода, персульфат аммония) никель образует с диметилглиоксимом (H_2D) растворимый в воде красно-коричневый комплекс. Установлено, что в результате реакции происходит окисление никеля, вероятно, до $Ni(III)$. В зависимости от того, проводится ли реакция в среде аммиака или среде щелочи, образуются два различных комплекса, отличающиеся своими спектральными характеристиками. Комплекс, образующийся в щелочной среде, характеризуется интенсивной полосой поглощения с $\lambda_{max} = 470$ нм и $\varepsilon_{max} = 1,3 \cdot 10^4$. Соотношение $Ni : H_2D$ в комплексе равно 1:3.

Для аналитических целей лучшим окислителем является иод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение более устойчиво во времени. Кроме того, избыток иода не окисляет диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости ре-

зультатов фотометрических определений. Определению никеля описанной фотометрической реакцией мешают большинство элементов. Их чаще всего маскируют тартратами или цитратами.

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор никеля (II), 0,01 мг/мл.
Иод, 0,05 М раствор.
Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 20%-ном растворе NaOH.
2. Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Пипетки градуированные вместимостью 1мл, 10 мл.
Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.
3. Фотоэлектроколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 5 стандартных растворов с содержанием никеля 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мг. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 20 мл дистиллированной воды, 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного раствора никеля, соответственно, по 0,5 мл раствора иода и по 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Содержимое колб разбавляют водой до метки, перемешивают и выдерживают 10 минут для завершения фотометрической реакции.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 440–540 нм измеряют оптическую плотность раствора с наиболее интенсивной окраской относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*) в кювете длиной 1 см; измерения проводят поочередно с каждым светофильтром (на спектрофотометре – через каждые 10 нм). В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

При выбранной $\lambda_{ан}$ фотометрируют стандартные растворы, начиная с наименее концентрированного. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, усредняют и заносят данные в таблицу.

$C_{Ni(II)}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

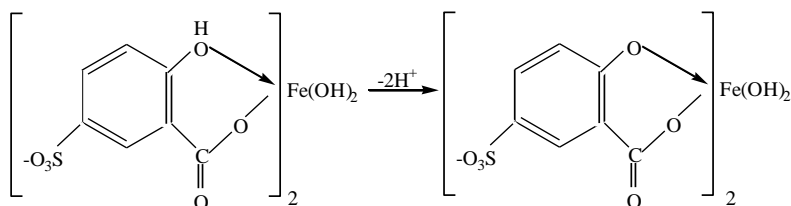
4. *Анализ контрольного раствора.* Аликвотную часть анализируемого раствора (контрольный раствор) помещают в мерную колбу, добавляют 20 мл воды и далее проводят те же операции, что и при приготовлении стандартных растворов. В тех же условиях измеряют оптичес-

скую плотность контрольного раствора относительно дистиллированной воды. Содержание никеля находят по градуировочному графику (раздел 2.12, рис. 2.10).

Работа 4. Определение железа (II) сульфосалициловой кислотой

Железо (III) в зависимости от кислотности раствора образует с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой ряд окрашенных комплексов. При pH 1.8–2.5 образуется красно-фиолетовый катионный комплекс – моноссульфосалицилат Fe(III) ($\lambda_{\max} = 510$ нм; $\varepsilon = 1800$), при pH 4–8 в растворе преобладает комплексный анион дисульфосалицилата железа (III) коричнево-оранжевого цвета.

В щелочных средах ($9 < \text{pH} < 11,5$) образуется комплекс желтого цвета ($\lambda_{\max} = 416$ нм; $\varepsilon = 5800$). При $\text{pH} > 12$ происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа. Ранее считалось, что в щелочной среде образуется трисульфосалицилат железа (III). В настоящее время полагают, что в щелочной среде происходит не присоединение третьего лиганда, а депротонирование бис-комплекса:



Железо (II) не образует комплексов с сульфосалициловой кислотой, поэтому в кислой среде можно определять Fe(III) в присутствии Fe(II). Определению не мешают катионы магния, марганца, меди, алюминия, р.з.э., ацетат-, борат-, роданид-, фосфат-анионы; исключение составляют фторид-ионы.

В щелочной среде Fe(II) легко окисляется до Fe(III), и с помощью сульфосалициловой кислоты можно проводить определение Fe(II), а также суммарного содержания Fe(II) и Fe(III).

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор железа (II), 0,1 мг/мл.
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.
Аммиак, 10%-ный раствор.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
Пипетки градуированные вместимостью 1мл, 5 мл.
Цилиндры мерные вместимостью 10 мл.
3. Фотокolorиметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. Метод градуировочного графика

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 5 эталонных растворов с содержанием 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг железа(II). Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой вносят 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора железа (II), в каждую колбу добавляют по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, выдерживая 10 минут.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора соли железа, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 400–480 нм в кюветах длиной 10 мм измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм). В качестве $\lambda_{ан}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. Измерение оптической плотности стандартных растворов.

Измеряют оптическую плотность всех эталонных растворов относительно раствора сравнения в тех же кюветах при выбранной длине волны. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{Fe(II)}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

6. *Анализ контрольного раствора.* К анализируемому раствору, содержащему неизвестное количество железа (II), добавляют необходимые реактивы и измеряют оптическую плотность приготовленного раствора в тех же условиях.

7. *Обработка результатов.* По средним значениям оптической плотности эталонных растворов строят градуировочный график (раздел 2.12, рис. 2.10). Затем по оптической плотности анализируемого раствора с помощью графика определяют количество железа (II) в растворе.

II. Метод добавок

1. *Приготовление исследуемых растворов.* Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором,

содержащим ионы железа (II). Во вторую колбу добавляют 1,0 мл, а в третью – 1,5 мл стандартного раствора Fe (II), вносят в каждую колбу по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора соли железа, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 400–480 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного раствора относительно раствора сравнения. В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

4. *Измерение оптической плотности.* При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех исследуемых растворов. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{\text{Fe(II)}}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

5. *Обработка результатов.* Содержание ионов железа в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; $C_{\text{ст}}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+\text{ст}}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки (раздел 2.12, рис.2.11).

Работа 5. Определение сульфосалициловой кислоты в виде комплексов с железом (III)

Метод количественного определения салициловых кислот основан на образовании окрашенных комплексов с ионами Fe(III). Химизм процесса подробно описан в предыдущей работе. Определение проводят в кислой среде в виде моносальфосалицилата железа – катионного комплекса, имеющего красно-фиолетовую окраску ($\lambda_{\max} = 510$ нм; $\varepsilon = 1800$).

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор сульфосалициловой кислоты, 0,225 мг/мл.
Стандартный раствор салицилата натрия, 0,4 мг/мл.
Железо (III) аммоний сульфат (железоаммонийные квасцы) $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1%-ный раствор в 1%-ной серной кислоте.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Цилиндры мерные вместимостью 10 мл.
3. Фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. Метод градуировочного графика

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 4 эталонных раствора с содержанием 1,125; 2,250; 3,375; 4,500 мг сульфосалициловой кислоты в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 5; 10; 15; 20 мл стандартного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора железоаммонийных квасцов и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора сульфосалициловой кислоты, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области 400–540 нм поочередно со всеми светофильтрами (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения в кювете длиной 20 мм. В качестве $\lambda_{\text{ан}}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. Измерение оптической плотности стандартных растворов.

В тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех эталонных растворов относительно раствора сравнения при выбранной длине волны. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{ст},$ мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

5. *Анализ контрольного раствора.* К анализируемому раствору, содержащему сульфосалициловую кислоту, добавляют 5 мл 1%-ного раствора железосалицилатных квасцов в 1%-ной серной кислоте. Объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность приготовленного раствора в тех же условиях.

6. *Обработка результатов.* По средним значениям оптической плотности эталонных растворов строят градуировочный график в координатах $A_{ст} = f(C_{ст})$. Затем по оптической плотности анализируемого раствора с помощью графика определяют количество сульфосалициловой кислоты.

II. Метод добавок

1. *Приготовление исследуемых растворов.* Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором сульфосалициловой кислоты. Во вторую колбу вносят 5,0 мл, а в третью – 10,0 мл стандартного раствора сульфосалициловой кислоты. Затем в каждую колбу добавляют по 5 мл железа (III) аммоний сульфата и объем каждого раствора доводят до метки дистиллированной водой.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления исследуемых растворов, кроме раствора сульфосалициловой кислоты, и объем доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области 400–540 нм поочередно со всеми светофильтрами (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения в кювете длиной 20 мм. В качестве $\lambda_{ан}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. *Измерение оптической плотности.* При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность трех исследуемых растворов относительно раствора сравнения. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{ст},$ мг/мл	A_1	A_2	A_3	\bar{A}

5. *Обработка результатов.* Содержание кислоты в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; $C_{\text{ст}}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+\text{ст}}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки (раздел 2.12., рис.2.11).

III. Метод дифференциальной фотометрии

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 5 стандартных растворов с содержанием 2,0; 2,8; 3,6; 4,0; 5,2 мг соли салициловой (сульфосалициловой) кислоты в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 5, 7, 9, 10, 13 мл стандартного раствора натриевой соли салициловой (сульфосалициловой) кислоты, добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора железоаммонийных квасцов и разбавляют содержимое колб дистиллированной водой до метки, перемешивают.

2. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 440–600 нм поочередно с каждым светофильтром (на спектрофотометре – через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность раствора с наиболее интенсивной окраской *относительно дистиллированной воды* в кюветах длиной 20 мм. В качестве аналитической выбирают волну, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

При выбранной $\lambda_{\text{ан}}$ измеряют оптическую плотность стандартных растворов *относительно раствора сравнения, которым служит один из стандартных растворов*, например, с содержанием 2,8 мг салицилата (сульфосалицилата) натрия. Современные фотоэлектроколориметры позволяют фиксировать отрицательные значения оптической плотности, поэтому используют прямой порядок измерений. Для фотометрических приборов стрелочного типа со шкалой используют обратный порядок измерений: оптическую плотность раствора сравнения измеряют относительно анализируемого раствора и измеренной величине

приписывают знак «минус». Измерения повторяют до трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{ст}$, мг/мл	A_1'	A_2'	A_3'	\bar{A}'

4. *Анализ контрольного раствора.* Аликвотную часть анализируемого раствора (контрольный раствор) помещают в мерную колбу и далее проводят те же операции, что и при приготовлении стандартных растворов. В тех же условиях измеряют оптическую плотность контрольного раствора относительно выбранного раствора сравнения.

5. *Обработка результатов.* Содержание салицилата (сульфосалицилата) натрия находят расчетным путем и по градуировочному графику.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_o + FA'_x$$

$$F = \frac{C_o - C_{ст}}{A'_{ст}} \quad \text{или} \quad F = \frac{C_{ст} - C_o}{A'_{ст}},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, C_o – концентрация вещества в растворе сравнения, $C_{ст}$ – концентрация вещества в стандартном растворе, A'_x – относительная оптическая плотность исследуемого раствора, $A'_{ст}$ – относительная оптическая плотность стандартного раствора, F – фактор пересчета

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости относительной оптической плотности от концентрации стандартных растворов (раздел 2.12, рис. 2.12)

Работа 6. Определение хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии

Необходимым условием проведения точных определений является правильный выбор аналитической длины волны (раздел 2.13). При анализе двухкомпонентной системы возможны следующие варианты.

1. Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга (рис.2.14.а). Это наиболее простой случай, и ана-

лиз ведут, определяя компоненты смеси поочередно при соответствующей длине волны.

2. Спектры поглощения компонентов смеси частично накладываются друг на друга (рис.2.14.б). В этом случае выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одного компонента, а поглощение другого компонента пренебрежимо мало. При длине волны, соответствующей максимуму поглощения второго компонента, поглощением первого компонента пренебречь нельзя, поэтому измеренная оптическая плотность смеси будет представлять собой аддитивную величину.

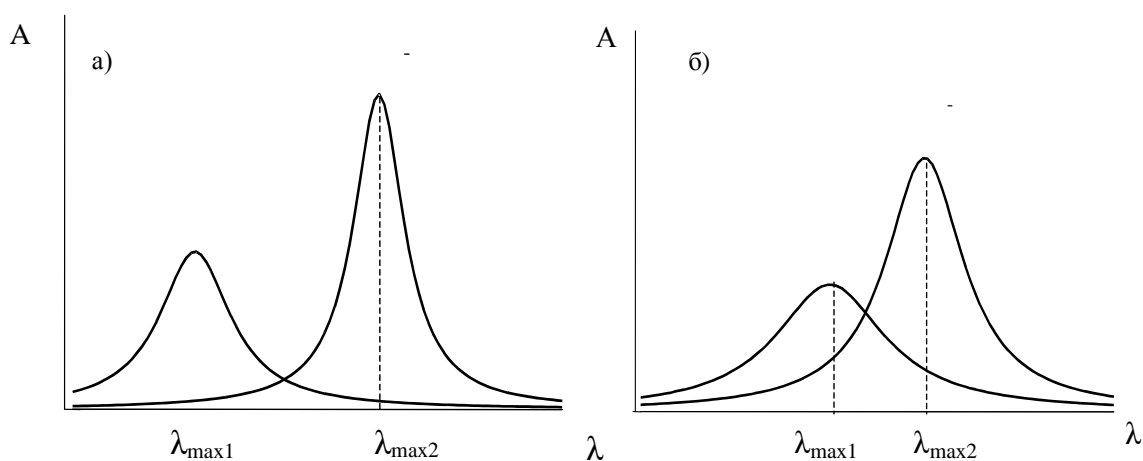


Рис.2.14. Спектры поглощения двух компонентов а) не накладываются друг на друга, б) частично перекрывающиеся

Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_2), где поглощением одного из компонентов можно пренебречь. В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_1) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной, поэтому можно записать:

$$A_x(\lambda_1) = A_{Mn}(\lambda_1) + A_{Cr}(\lambda_1) \quad \text{и} \quad A_x(\lambda_2) = A_{Mn}(\lambda_2),$$

т.к. дихромат-ион не поглощает при длине волны λ_2 . Концентрацию марганца (VII) и хрома (VI) можно найти графическим путем.

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор $KMnO_4$, 0,1 мг/мл.
Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,1 мг/мл.

2. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
- Пипетки градуированные вместимостью 10 мл.
3. Фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартных растворов.* В мерные колбы помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора KMnO_4 и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой. В мерные колбы помещают по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. *Выбор аналитической длины волны.* Регистрируют спектр поглощения индивидуальных компонентов. Для этого измеряют оптическую плотность наиболее концентрированного раствора KMnO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в кюветах длиной 1 см в области длин волн 400–750 нм поочередно со всеми светофильтрами (или через каждые 10–20 нм на спектрофотометре) относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*). Данные наносят на один график зависимости $A = f(\lambda)$. Затем выбирают длину волны, при которой наблюдается суммарное поглощение обоими окрашенными соединениями (λ_1) и длину волны, при которой поглощает лишь перманганат-ион (λ_2).

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

Измеряют оптические плотности стандартных растворов перманганата калия при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 , для стандартных растворов дихромата калия измерения проводят при λ_1 . Измерения проводят до получения трех воспроизводимых результатов, находят среднее, данные заносят в таблицу.

KMnO_4 , C , мг/мл	$A(\lambda_1)$	$A(\lambda_2)$.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, C , мг/мл	$A(\lambda_1)$

4. *Анализ контрольного раствора.* Исследуемый раствор, содержащий неизвестные количества Cr(VI) и Mn(VII) , разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность смеси в тех же кюветах при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Данные заносят в таблицу.

5. *Обработка результатов.*

5.1. По данным таблицы строят 3 градуировочных зависимости на одном графике: $A(\lambda_2) - C$ (KMnO_4) – кривая 1, $A(\lambda_1) - C$ (KMnO_4) – кривая 2, $A(\lambda_1) - C$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – кривая 3 (рис.2.15).

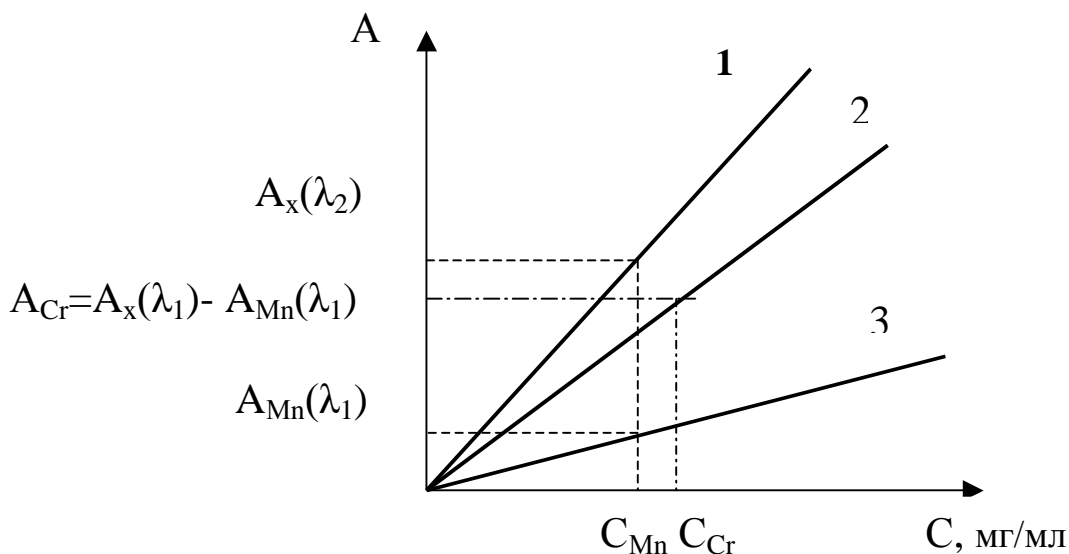


Рис.2.15. Градуировочный график для определения хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии

5.2. Используя градуировочную зависимость 1, находят концентрацию перманганат-ионов по оптической плотности смеси, измеренной при длине волны λ_2 . По градуировочной зависимости 2 находят оптическую плотность раствора перманганата данной концентрации при длине волны λ_1 , затем по разности поглощения смеси при λ_1 и раствора перманганата при λ_1 находят оптическую плотность дихромат-ионов при данной длине волны и с помощью градуировочной зависимости 3 находят соответствующую ей концентрацию дихромат-ионов в смеси.

Работа 7. Определение константы диссоциации метилового оранжевого (бромкрезолового зеленого)

Определение констант равновесий основывается на использовании трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей.

Полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты HAn находятся в различных областях спектра. В соответствии с законом действующих масс при увеличении рН раствора концентрация молекулярной формы кислоты уменьшается, а ионизированной — возрастает. Следовательно, при длине волны λ_{HAn} , отвечающей полосе поглощения молекулярной формы, оптическая плотность раствора кислоты будет уменьшаться и достигнет минимума, а при длине волны λ_{An} , отвечающей полосе поглощения ионизированной формы, оптическая

плотность, напротив, будет возрастать и достигнет максимума в момент полной ионизации кислоты.

Необходимым условием проведения точных определений является правильный выбор аналитической длины волны. Если полосы поглощения не накладываются, измерения проводят при λ_{\max} более интенсивной полосы поглощения.

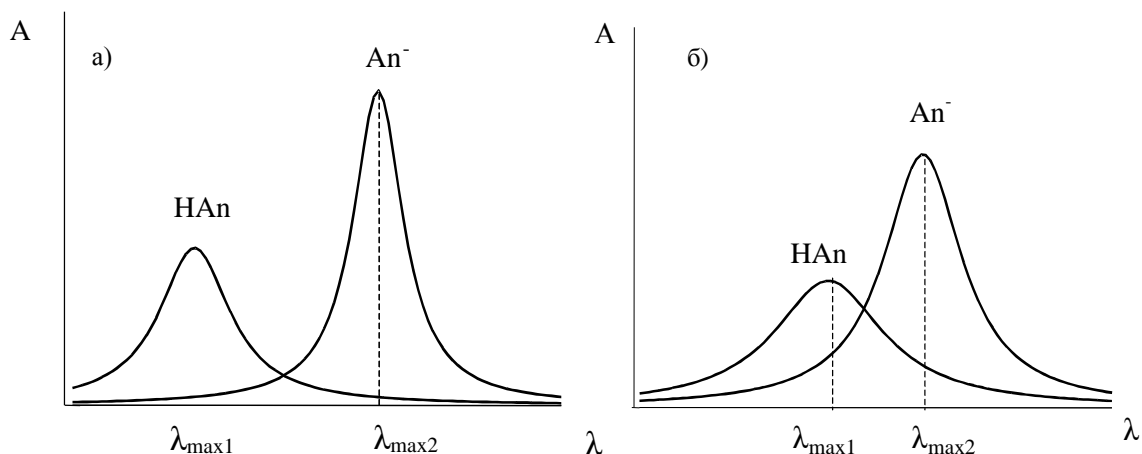


Рис.2.16. Спектры поглощения молекулярной и ионной форм кислоты

а) не накладываются друг на друга, б) частично перекрывающиеся

Если полосы поглощения перекрываются, то выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одной формы, а поглощение другой формы пренебрежимо мало (рис.2.16).

По закону аддитивности оптическая плотность раствора, содержащего обе формы кислоты, определяется выражением:

$$A = \varepsilon_{\text{HAn}} \ell C \alpha_{\text{HAn}} + \varepsilon_{\text{An}^-} \ell C \alpha_{\text{An}^-} \quad (2.52)$$

где A – оптическая плотность раствора кислоты, ε_{HAn} и $\varepsilon_{\text{An}^-}$ – коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм; α_{HAn} и α_{An^-} – их молярные доли; C – общая (аналитическая) концентрация кислоты в растворе.

Подставляя

$$\alpha_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (2.53)$$

$$\alpha_{\text{An}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (2.54)$$

(где K_a – константа диссоциации кислоты) в выражении (2.52) и решая уравнение относительно K_a , получим:

$$K_a = \frac{A - A_{\text{HAn}}}{A_{\text{An}} - A} [\text{H}^+] \quad (2.55)$$

или

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{An}} - A}{A - A_{\text{HAn}}} \quad (2.56)$$

A_{HAn} , A_{An} – оптическая плотность молекулярной и ионизированной форм кислоты, A – оптическая плотность раствора, содержащего обе формы кислоты.

Реактивы, посуда, аппаратура

1. Стандартный раствор метилового оранжевого, 10^{-3} моль/л.
Стандартный раствор бромкрезолового зеленого, 10^{-3} моль/л.
Раствор соляной кислоты, 0,01 М с $\text{pH} = 2,0$.
Раствор тетрабората натрия, 0,1 н с $\text{pH} = 9,0$.
Ацетатные буферные растворы с pH : 2,65; 2,75; 3,65; 4,10; 4,20; 4,40; 4,67.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
Пипетки градуированные вместимостью 2 мл.
3. Фотокolorиметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартных растворов.* В пять мерных колб пипеткой вносят по 2 мл стандартного раствора кислоты. Содержимое одной колбы разбавляют до метки 0,01 М раствором HCl с $\text{pH} = 2$, содержимое другой – 0,1 н раствором тетрабората натрия с $\text{pH} = 9$; объем раствора в остальных колбах доводят до 50 мл соответствующим буферным раствором.

2. *Выбор аналитической длины волны.* Регистрируют спектры поглощения растворов, содержащих только молекулярную ($\text{pH} = 2$) и только ионизированную ($\text{pH} = 9$) формы кислоты, измеряя оптическую плотность в области длин волн 400–750 нм поочередно со всеми светофильтрами (или через каждые 10–20 нм на спектрофотометре) относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*) в кюветах длиной 5 мм. Кривые светопоглощения размещают на одном графике и выбирают аналитическую длину волны.

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов в тех же кюветах. Измерения повторя-

ют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

рН	A	pK_a	pK_a табл.

4. *Обработка результатов.* Рассчитывают по формуле (2.56) величину pK_a , учитывая, что оптическая плотность раствора с рН = 2 отвечает величине A_{HAn} , а раствора с рН = 9 – величине A_{An} ; A – оптическая плотность растворов с промежуточными значениями рН. Полученное значение pK_a усредняют, сравнивают с табличным значением и делают вывод о точности фотометрического определения константы диссоциации слабой кислоты.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Введение в 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.

3.1.1. Классификация электрохимических методов анализа

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

В табл. 3.1 дана классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого сигнала.

Таблица 3.1

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	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность S_m , см ⁻¹	1000 Гц	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

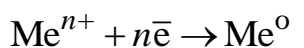
3.1.2. Основные понятия электрохимии

Под электрохимической реакцией понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся

ся 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:



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 хлорид-серебряный 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



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

$$E = 0,222 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (3.1)$$

Насыщенный каломельный электрод состоит из металлической ртути, каломели Hg₂Cl₂ и насыщенного раствора KCl:



$$E = 0,241 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

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 не-

прерывного 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 ($\approx 1\%$), однако некоторые методы (кулонометрия, электрогравиметрия) относятся к высокоточным ($\approx 0,01\%$).

3.2. Методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку

3.2.1. Явления, возникающие при прохождении тока через электрохимическую ячейку. Поляризация электродов

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

$$E - E_p = \eta. \quad (3.3)$$

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:

$$v_D = k(C - C_s), \quad (3.4)$$

где v_D – скорость диффузии; C – концентрация реагирующего вещества в объеме раствора; C_s – его равновесная концентрация у по-

верхности 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите классификацию электрохимических методов анализа.
2. Дайте определение электрохимической реакции.
3. Что такое электрохимическая ячейка?
4. Что такое поляризация?
5. Охарактеризуйте концентрационную поляризацию.
6. Укажите факторы, влияющие на электрохимическую поляризацию.
7. Что такое фазовая поляризация?
8. Дайте понятие индикаторного электрода. Приведите примеры индикаторных электродов.
9. Дайте понятие электрода сравнения.
10. Из чего состоит хлорид-серебряный электрод?
11. Укажите, какого рода (первого или второго) насыщенный каломельный электрод?

3.2.2. 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.

3.2.2.1. 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. 3.1).

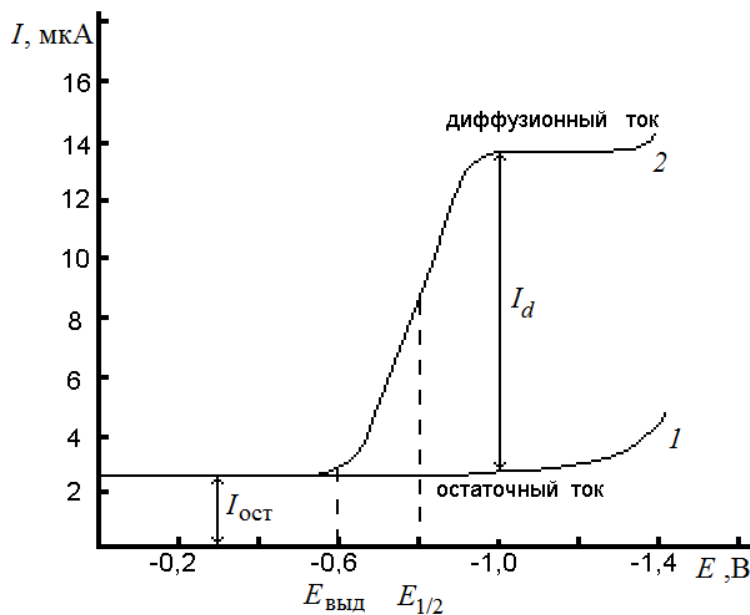
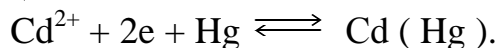


Рис. 3.1. Полярограмма 0,1 моль/л раствора KCl (1) и раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cd^{2+} (2)

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 $0,5 \div 1$ мм; время жизни капли составляет $2 \div 6$ секунд. 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 достигается 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.

На рис. 3.1 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



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 называемый **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 кон-

троле 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_M выражается уравнением Ильковича

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_M, \quad (3.5)$$

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 (3.5) можно представить в виде

$$I_d = KC. \quad (3.6)$$

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 рН фонового электролита, наличия в растворе комплексообразователей. Например, в 1,0 моль/л растворе KCl $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) = -0,44$ В, в 1,0 моль/л растворе NaOH $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) = -0,76$ В.

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. 3.2). Можно получить полярографический спектр ионов и затем по измеренному $E_{1/2}$ идентифицировать неизвестное вещество.

Полярограммы, изображенные на рис. 3.1 и 3.2, несколько идеализированы, т.к. на них не видны осцилляции тока, вызванные периодиче-

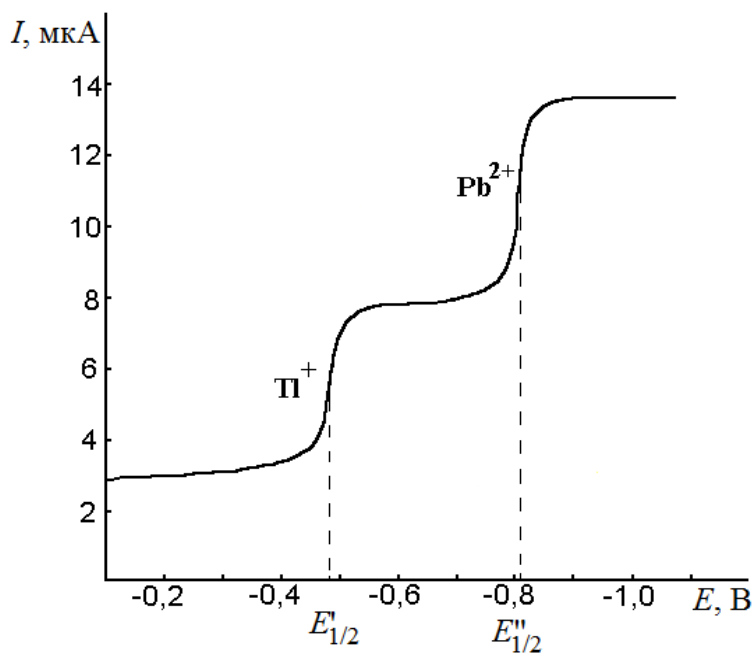


Рис. 3.2. Полярограмма раствора, содержащего Tl^+ , Pb^{2+} в 1,0 моль/л растворе $NaOH$

ским 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 (3.5) 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

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}, \quad (3.7)$$

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

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}+x} - h_x}, \quad (3.8)$$

где h_x – высота волны исследуемого раствора; $h_{\text{ст}+x}$ – 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^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^- , NO_2^- и т.д.

В аналитических целях можно определять вещества в диапазоне концентраций $10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/л, наиболее часто определяемые концентрации $10^{-4} \div 10^{-3}$ моль/л. Погрешность полярографического анализа обычно составляет $\approx 2\%$.

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, α - 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 $n = 1 \div 5$), 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.

3.2.2.2. 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: величина диффузионного тока – объем титранта ($I_d - V$) и графически находят точку эквивалентности (рис. 3.3).

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.

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. 3.3, 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. 3.3, б.

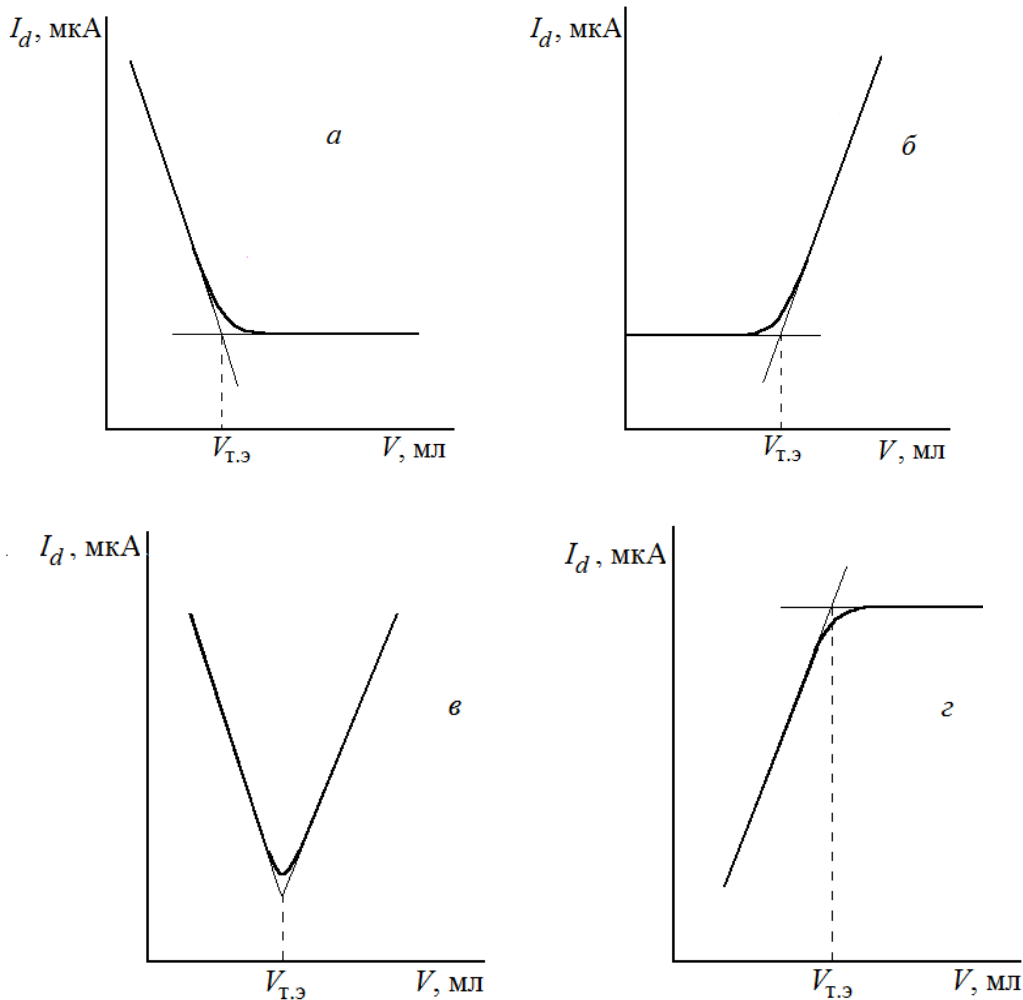


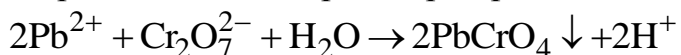
Рис. 3.3. Виды кривых амперометрического титрования:

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

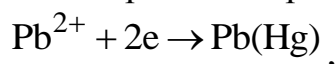
3. Титрование по диффузионному току определяемого вещества и титранта.

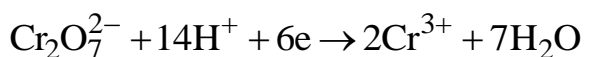
До точки эквивалентности диффузионный ток уменьшается с уменьшением концентрации определяемого вещества. После точки эквивалентности диффузионный ток возрастает с увеличением концентрации титранта в растворе (рис. 3.3, в).

Пример. Титрование Pb^{2+} на ртутно-капающем электроде раствором дихромата калия. В растворе протекает химическая реакция:



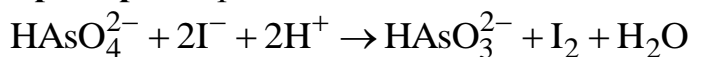
Электрохимические реакции при $E = -1,0 \text{ В}$:



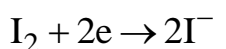


4. Титрование по диффузионному току, обусловленному продуктом реакции титрования.

Пример. Титрование мышьяковой кислоты иодидом калия:



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



Вид кривой приведен на рис. 3.3, з.

Точка эквивалентности во всех случаях находится графически как точка пересечения соответствующих прямых (см. рис. 3.3).

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 каплюющем электроде.

В реакциях осаждения часто применяется осаждение органическими реагентами: 8-оксихинолином, купферонам, 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; KBrO_3 и I_2 для определения восстановителей; FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 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 аппаратное 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.

3.2.2.3. Метод инверсионной вольтамперометрии

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_3), в перемешиваемом растворе фонового электролита. Анодное окисление полученной амальгамы осуществляют при линейно-меняющемся потенциале. Вольт-амперная кривая имеет при этом форму пика (рис. 3.4).

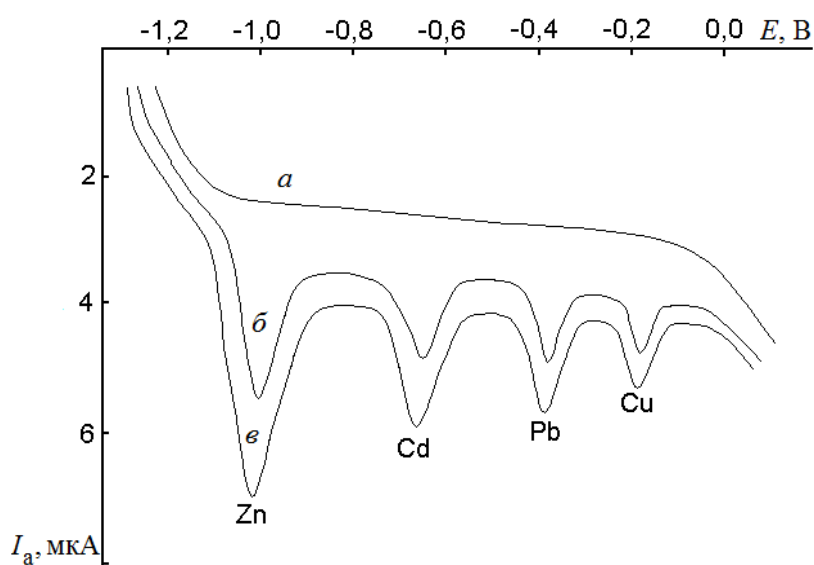


Рис. 3.4. Вольтамперограммы раствора, содержащего Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} на фоне 0,1 моль/л KCl. $E_3 = -1,2$ В (относительно насыщенного каломельного электрода); время электролиза: $\tau_3 = 3$ мин; а — фоновый раствор 0,1 моль/л KCl; б — раствор, содержащий элементы неизвестной концентрации; в — раствор после добавки стандартных растворов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}

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 $10^{-8} \div 10^{-6}$ моль/л, а в некоторых случаях до $10^{-10} \div 10^{-9}$ моль/л.

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.

Ячейки, используемые в методе инверсионной вольтамперометрии, могут быть различной конструкции. Наиболее часто используется ячейка, изображенная на рис. 3.5.

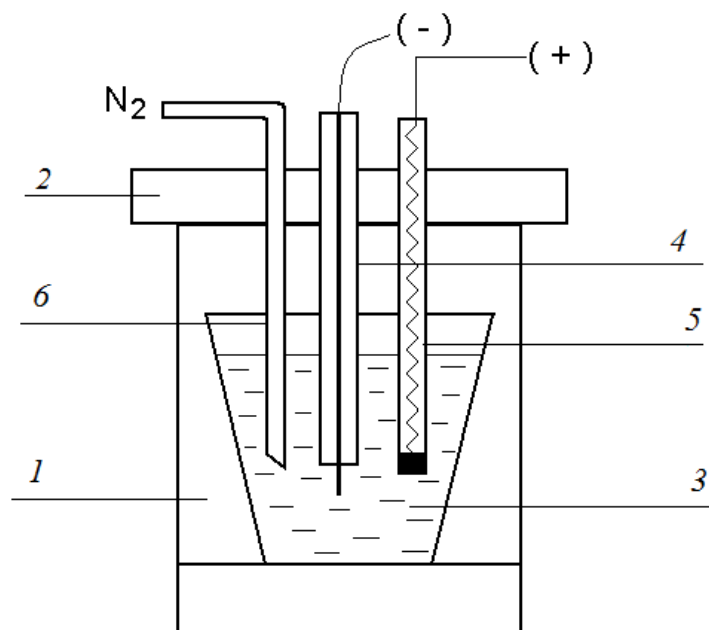


Рис. 3.5. Схема электрохимической ячейки:

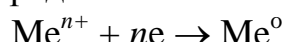
1 – корпус ячейки; 2 – съемная крышка с отверстиями; 3 – вставной кварцевый стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами; 4 – индикаторный электрод; 5 – электрод сравнения; 6 – трубка для ввода в фоновый электролит инертного газа

В стакан со съёмной 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. В качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), хлоридсеребряный или другие типы электродов.

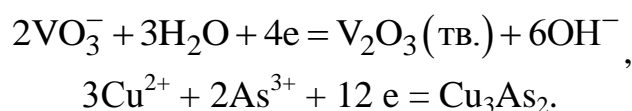
При электролизе происходит выделение ионов металла на ртути с образованием амальгамы ртути по реакции



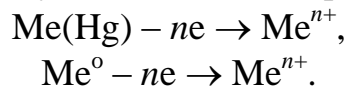
При использовании твердых электродов в стадии концентрирования происходит выделение определяемого элемента в виде металла:



или образование концентрата (осадков оксидов, гидроксидов металла, химических и интерметаллических соединений с компонентами раствора или материала электрода). Например:



В анодном процессе происходит окисление амальгамы металла, выделенного металла или полученного концентрата:



Регистрируемые анодные пики на вольтамперограмме (рис. 3.4) 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. 3.2 приведены значения потенциалов анодных пиков некоторых ионов металлов на фоне 0,1 моль/л HCl.

Таблица 3.2

*Значения потенциалов анодных пиков
некоторых ионов металлов на фоне 0,1 моль/л HCl*

Ион металла	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
$E_{\text{п}}, \text{В}$	-0,03	-0,25	-0,45	-0,65	-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:

$$I = K_a \cdot \frac{S}{v} \cdot V \cdot C_0 (1 - e^{-B}); \quad (3.9)$$

$$B = \frac{K_э}{nF} \cdot S \cdot \frac{\tau}{V}, \quad (3.10)$$

где I – величина анодного тока, А; C_0 – концентрация ионов определяемого элемента в растворе, моль/л; S – поверхность ртутного электрода, см²; V, v – объемы раствора и ртутной капли, соответственно, см³; $K_э, K_a$ – 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 (3.9) и (3.10), высота анодного пика прямо пропорциональна концентрации ионов в растворе C_0 , 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:

$$K_э = f(n, D, E_э, w), \quad (3.11)$$

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.

Электроды. Используют стационарные ртутные (висящая ртутная капля или пленка), платиновые, графитовые, пирографитовые, стеклоуглеродные и другие электроды.

* * А.Г. Стромберг – выдающийся ученый Томского политехнического университета, внесший большой вклад в развитие теории и практики метода инверсионной вольтамперометрии.

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 n -

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.

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) до марганца (IV). Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия

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. Удастся достичь пределов обнаружения на уровне $10^{-11} \div 10^{-10}$ 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 $n \cdot 10^{-7} \div n \cdot 10^{-5}$ % примесей в полупроводниках, люминофорах, особо чистых веществах в опто- и микроэлектронике, в контроле загрязнений окружающей среды, в анализе биологических и пищевых объектов.

Вопросы для самоконтроля

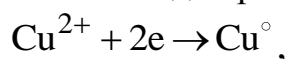
1. Что такое вольтамперометрические методы анализа? Приведите примеры.
2. На чем основан качественный полярографический анализ?
3. Зачем перед регистрацией вольтамперограммы удаляют растворенный кислород?
4. Какой электрод используют в полярографии в качестве индикаторного электрода?
5. Что такое ртутно-капающий электрод?
6. Что такое потенциал полуволны?
7. Для каких целей используют значение потенциала полуволны?
8. Что такое диффузионный (предельный) ток в полярографии?
9. Какое уравнение описывает связь диффузионного тока с концентрацией?
10. Какой параметр измеряется при проведении количественного анализа в методе полярографии?
11. Что такое остаточный ток?
12. Чем обусловлен остаточный ток?
13. Дайте пояснение, что такое конденсаторный ток.
14. Укажите причины возникновения фарадеевского тока.
15. Дайте пояснение, почему при регистрации вольтамперограммы необходима высокая концентрация индифферентного (фоновое) электролита.
16. Как изменится величина диффузионного тока восстановления ионов депольаризатора в фоновом электролите при уменьшении его концентрации в два раза ?
17. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования.
18. Укажите, какой потенциал (постоянный или линейно-меняющийся) используется в амперометрическом титровании?
19. Как выбирается значение потенциала, при котором проводится амперометрическое титрование?
20. Какие типы химических реакций используются в амперометрии?
21. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования?
22. Каким образом рассчитывается содержание анализируемого вещества по кривым амперометрического титрования?
23. Каким образом находится точка эквивалентности из кривых амперометрического титрования ?
24. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии?

25. Назовите основные стадии проведения анализа в методе инверсионной вольтамперометрии.
26. Какие электроды используются в качестве индикаторных в методе инверсионной вольтамперометрии.
27. Что такое ртутно-пленочный электрод?
28. Укажите достоинства и недостатки полярографических методов анализа.
29. Укажите преимущества метода инверсионной вольтамперометрии.
30. Укажите особенности катодной и анодной инверсионной вольтамперометрии.
31. Что такое адсорбционная инверсионная вольтамперометрия?
32. Укажите области использования вольтамперометрических методов анализа.

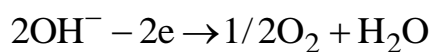
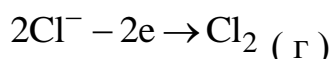
3.2.3. Электрогравиметрические методы анализа

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:



а на аноде – окисление:



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

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{э}}}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{96500}, \quad (3.12)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г; Q – количество электричества, Кл; M_3 – 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

$$E_{\text{разл}} = (E_a - E_k) + iR + \eta, \quad (3.13)$$

где $(E_a - E_k)$ – ЭДС гальванического элемента; iR – омическое падение напряжения; η – перенапряжение анода и катода при выделении продуктов электролиза. О причинах перенапряжения сказано выше в подразд. 3.2.1 (концентрационная, электрохимическая, фазовая поляризация).

Схема установки для проведения электролиза приведена на рис. 3.6.

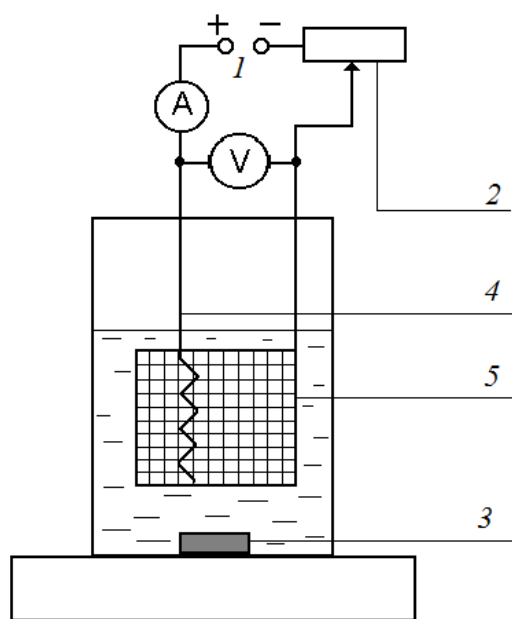


Рис. 3.6. Схема установки для проведения электролиза:

1 – источник постоянного тока; 2 – переменное сопротивление (реостат); 3 – магнитная мешалка; 4 – анод; 5 – катод

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 *A*.

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.

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/см².

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 рН. От величины рН раствора зависит возможность выделения определяемого металла на электроде. Тщательный контроль рН позволяет иногда проводить количественное разделение катионов. Например, в кислых растворах с малыми значениями рН медь легко отделить от никеля, кадмия и цинка, для выделения которых требуется нейтральная или щелочная среда.

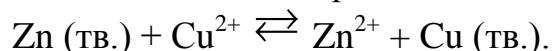
Влияние комплексообразующих веществ. Экспериментально установлено, что при выделении из растворов комплексных соединений многие металлы образуют более гладкие или более плотно прилегаю-

щие осадки. Самые лучшие металлические поверхности часто получают электролизом растворов, содержащих большие количества цианид-ионов или аммиака.

Изменение рН 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 $0,2 \div 0,3$ В. Этот критерий позволяет по значениям стандартных электродных потенциалов предсказать возможность разделения любой заданной пары ионов. Например, серебро ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80$ В) можно выделить в присутствии Bi^{3+} ($E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0,32$ В), но нельзя отделить от ртути ($E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,85$ В).

Самопроизвольный (внутренний) электролиз

Электрогравиметрический анализ иногда можно выполнить в коротко 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:



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 $0,1 \div 0,2$ %. Ограничением метода являются его применимость к относительно небольшому числу элементов, необходимость сравнительно больших содержаний определяемых веществ, а также длительность анализа.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электролиз?
2. Назовите основные законы электролиза.
3. Сформулируйте объединенный закон Фарадея.
4. Охарактеризуйте внутренний электролиз.
5. Охарактеризуйте метод электрогравиметрии.
6. Укажите свойства, которыми должны обладать осадки, выделяемые на электроде при электрогравиметрических определениях?
7. Перечислите физические факторы, способствующие выделению осадков на электроде.
8. Укажите химические факторы, влияющие на свойства осадков, выделенных на электроде при электролизе.
9. Поясните, почему избегают получения губчатых, порошкообразных или чешуйчатых осадков.
10. Укажите факторы, способствующие получению гладких, мелкозернистых осадков, прочно прилипающих к электроду.
11. Поясните роль деполяризатора при проведении электрогравиметрических определений.
12. Укажите, в виде каких соединений чаще всего получают осадки на аноде при проведении электролиза?

3.2.4. 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%-ный выход по току. Выход по току определяется отношением количества вещества, выделившегося в процессе электролиза, к теоретическому количеству, вычисленному на основании закона Фарадея. Не 100%-ный 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%-ный выход по току, контроль pH, выбор электродов, разделение катодного и анодного пространства.

3.2.4.1. 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. 5.1) в области, где достигается предельный ток. В кулонометрической ячейке (рис. 5.7) три электрода:

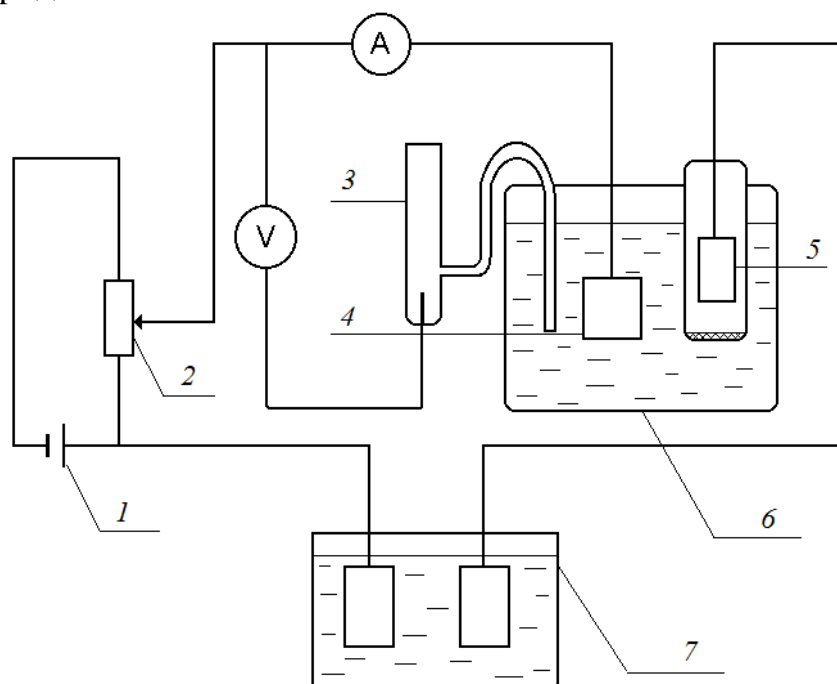


Рис. 3.7. Схема установки для потенциометрической кулонометрии:

1 – источник питания; 2 – переменное сопротивление; 3 – электрод сравнения; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательный электрод; 6 – кулонометрическая ячейка; 7 – кулонометр

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 б, 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:

$$I_t = I_0 e^{-kt}, \quad (3.14)$$

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 $I-t$:

$$Q = \int I_t dt. \quad (3.15)$$

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%-ным 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, титриметрические 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 (3.12)), зная время растворения и силу тока.

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: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; при окислении Cl^- , Br^- , I^- и CNS^- на серебряном электроде и т.д.

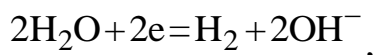
3.2.4.2. Кулонометрическое титрование

В кулонометрическом титровании при постоянном токе в электрохимической реакции со 100%-ным выходом по току получается реагент, который затем вступает в химическую реакцию с определяемым веществом (как бы оттитровывает его). Например, при определении восстановителей ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}) в раствор добавляют избыток KI 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:

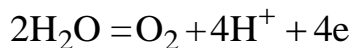
- а) с помощью химических индикаторов (крахмал в случае с иодом);
- б) электрохимическими методами (амперометрия или потенциометрия);
- в) спектрофотометрическими методами.

Количество определяемого вещества находят по закону Фарадея (уравнение (5.12)), где t_3 – 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:



а на аноде ее окисление:



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 ($0,05 \div 0,1$ %). 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.

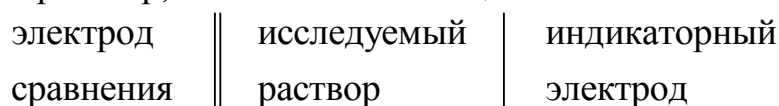
Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте метод кулонометрии.
2. Какие законы лежат в основе кулонометрических определений?
3. Укажите необходимое условие проведения количественных кулонометрических определений?
4. Укажите побочные процессы, мешающие 100% -выходу по току?
- 5 Укажите,каким образом можно измерить количество электричества, израсходованное на электрохимическую реакцию?
6. Поясните принцип расчета количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию, из зависимости силы тока от времени проведения электролиза?
7. Для каких целей используют кулонометры?

8. Опишите принцип действия кулонометров.
9. Приведите примеры кулонометров.
10. Что такое медный кулонометр?
11. На чем основано действие газовых кулонометров?
12. Что такое кулонометрическое титрование ?
13. Какие реакции используются в кулонометрическом титровании?
14. Укажите, в чем заключается отличие прямой кулонометрии от кулонометрического титрования?
15. Укажите достоинства кулонометрического титрования.

3.3. 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:



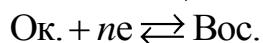
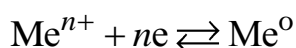
Например,



Измеряемое напряжение, таким образом, равно

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

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



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

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}, \quad (3.16)$$

E^0 – стандартный электродный потенциал, В.

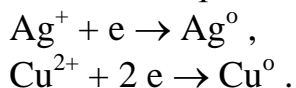
3.3.1. Индикаторные электроды в потенциометрии

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:



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:



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

$$\text{MeA} + ne = \text{Me} + \text{A}^{n-}$$
$$E = E_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{A}^{n-}} \cdot a_{\text{Me}}} = E_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{A}^{n-}}.$$

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:

- *первичные ионоселективные электроды* – электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклянные);
- *электроды с подвижными носителями* – положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с нейтральными переносчиками);
- *сенситивизированные (активированные) электроды* – газочувствительные, ферментные.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$). 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 , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$) 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 рН растворов. Он состоит из стеклянного шарика (мембрана) диаметром $15 \div 20$ мм с толщиной стенок $0,06 \div 0,1$ мм, изготовленного из стекла особого состава, например, стекла марки «корнинг»: 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Внутри шарика заливается раствор с определенным значением рН (0,01 моль/л HCl) и погружается электрод сравнения (хлоридсеребряный), рис. 3.8. Мембрана отделяет внутренний раствор от анализируемого раствора, куда помещается еще один электрод сравнения:

Электрод сравнения 1	Внешний анализируемый раствор $[\text{H}^+] = a_1$	Стеклян- ная мем- брана	Внутренний раствор $[\text{H}^+] = a_2$	Электрод сравнения 2
----------------------------	---	-------------------------------	---	----------------------------

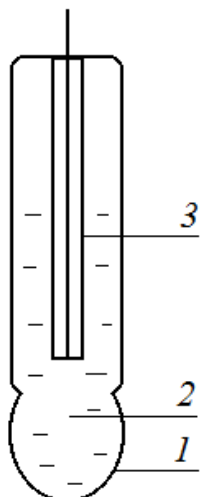
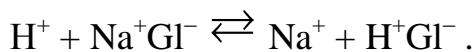


Рис. 3.8. Стекланный электрод: 1 – стеклянная мембрана; 2 – внутренний раствор с известным значением рН; 3 – электрод сравнения

Ионообменную реакцию можно записать в виде



раствор тв. раствор тв.

Она сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl).

Потенциал стекланныго электрода определяется уравнением Нернста

$$E = K + 0,0591g \frac{a_{1(\text{внешн. раствор})}}{a_{2(\text{внутр. раствор})}} . \quad (3.17)$$

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 стекланныго электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, а, следовательно, зависит от рН внешнего раствора:

$$E = K + 0,0591g a_1 = K + 0,0591g \left[\text{H}^+ \right] = K - 0,059\text{pH} .$$

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 механиче-

ских и химических взаимодействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны.

Для устранения влияния потенциала асимметрии на результаты измерения рН 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 рН. 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. При измерении рН 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 рН 3,557, обязан показать, например, рН 4,004 в растворе бифталата калия.

Таблица 3.3

Буферные смеси, рекомендуемые для градуировки стеклянного электрода

Состав буферной смеси	рН
Гидротартрат калия (насыщ.)	3,557
KH_2PO_4 (0,05 моль/л)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 моль/л)	4,004
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,025 моль/л)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695 моль/л) + NaH_2PO_4	7,415
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 моль/л)	9,183
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,025 моль/л)	10,01

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 определения 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.

Сенсибилизированные (активированные) электроды. 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, SO₂), контактирует с мембраной, то SO₂ переходит в поры мембраны.

Потенциал ячейки определяется в конечном итоге только концентрацией SO₂ во внешнем растворе. Определяются с помощью таких электродов следующие вещества: NH₃, SO₂ (H₂SO₃), NO₂, H₂S, CO₂ (H₂CO₃) 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, обуславливающая 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.

В потенциометрических определениях различают **прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование**.

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста (3.16).

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 рН растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический 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 $0,05 \div 0,1$ мл.

3.3.2. 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:

$$(C_{\text{н}} \cdot V)_1 = (C_{\text{н}} \cdot V)_2 \quad (3.18)$$

Виды кривых титрования приведены на рис. 3.9.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (E) – объем титранта (V) (рис. 3.9, *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. 3.9, *б*). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий

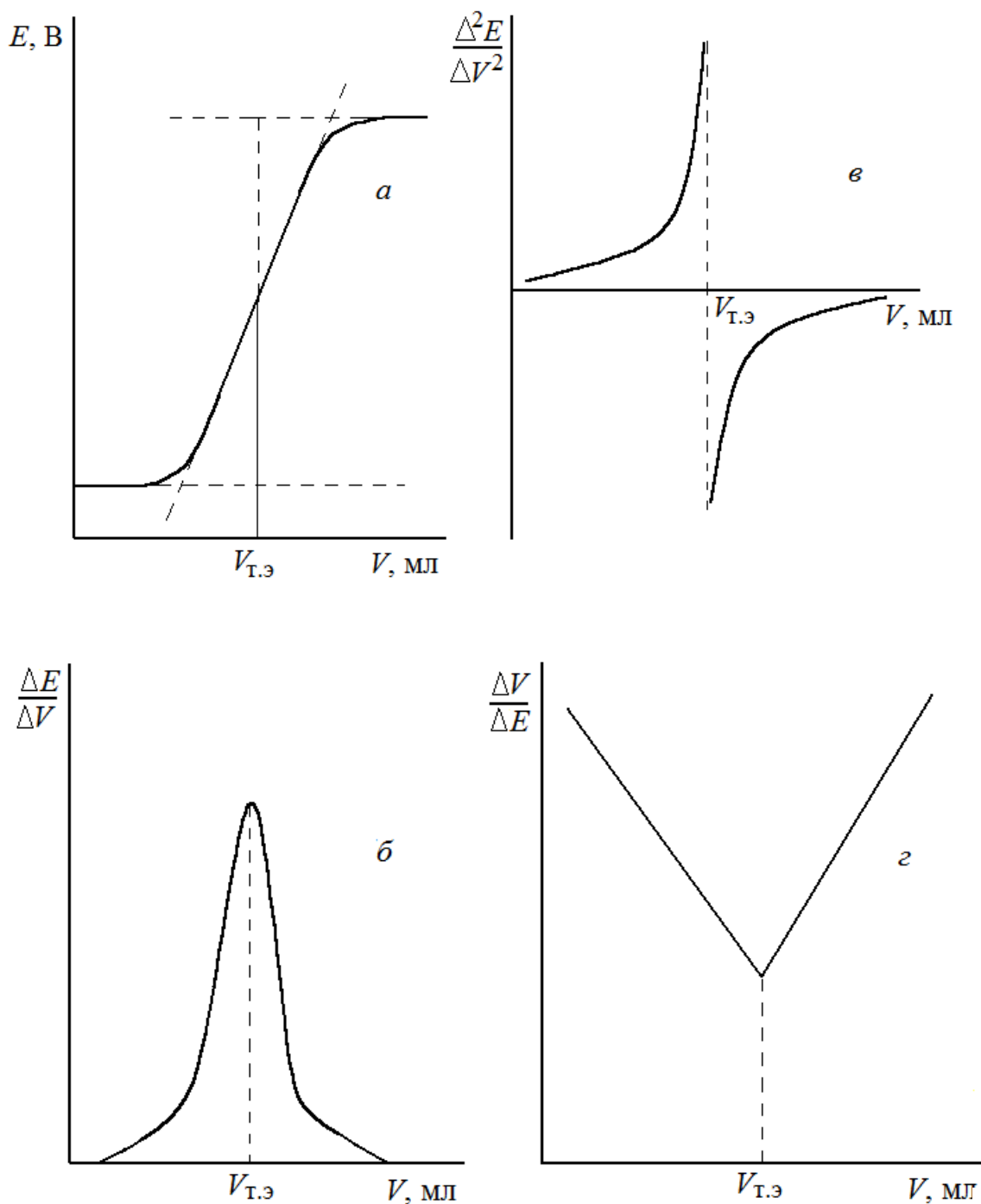


Рис. 3.9. Кривые потенциометрического титрования:

a – интегральная кривая; *б* – дифференциальная кривая; *в* – кривая титрования по второй производной; *г* – кривая Грана

ший этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 3.9, в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E / \Delta V^2$ – объем титранта V . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой. В методе Грана (рис. 3.9, з) 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.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций.

Кисотно-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 константы 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 удастся провести в ацетоне.

Комплексонометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (III) (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.

3.3.3. 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 рН растворов известной концентрации или по кривой титрования данной кислоты щелочью, строя график в координатах рН – V щелочи (рис. 3.10).

До точки эквивалентности в растворе существует буферная смесь из слабой кислоты и ее соли, и рН рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (3.19)$$

При титровании кислоты щелочью в точке, где прореагировала половина исходного количества кислоты ($1/2 V_{\text{т.э.}}$), концентрация кислоты равна концентрации соли:

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 0 \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} \quad (3.20)$$

Графически из кривой потенциометрического титрования находят точку эквивалентности, а по оси абсцисс – соответствующий ей объем титранта ($V_{\text{т.э.}}$). Затем находят значение $1/2 V_{\text{т.э.}}$ и соответствующее ему значение рН, которое численно равно рК кислоты.

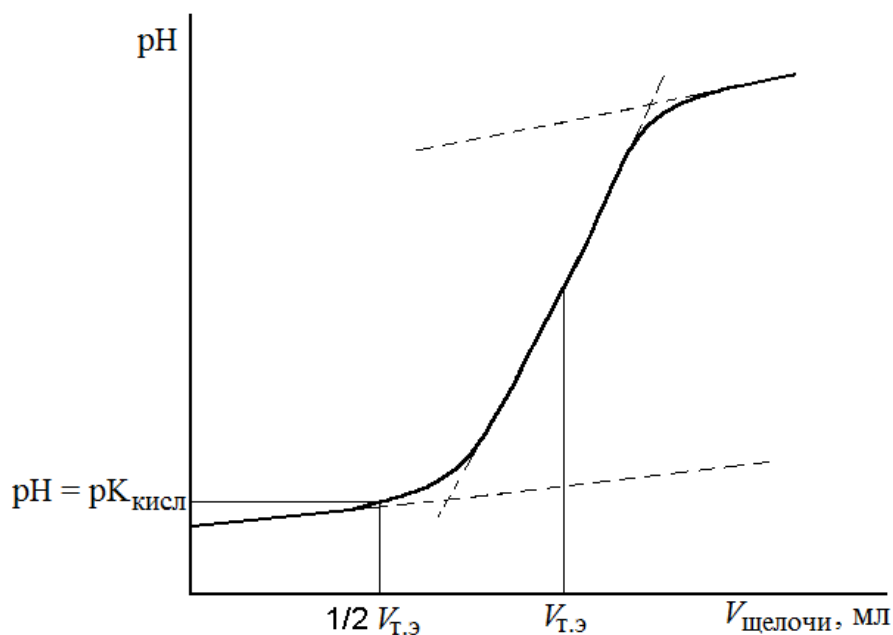


Рис. 3.10. Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

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.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие типы индикаторных электродов используются в потенциометрии?
2. Что такое электроды первого рода? Приведите примеры электродов первого рода
3. Что такое электроды второго рода? Приведите примеры электродов второго рода.
4. Что такое мембранные (ионселективные) электроды? Приведите примеры.

5. Опишите устройство стеклянного электрода.
6. Укажите ионообменную реакцию между внешним (анализируемым) раствором и стеклянным электродом.
7. Из чего изготовлен «шарик» стеклянного электрода?
8. Какое уравнение используется для расчета равновесного потенциала?
9. Запишите уравнение Нернста и перечислите факторы, влияющие на величину равновесного потенциала.
10. Как устраняют влияние потенциала асимметрии при измерении рН с помощью стеклянного электрода?
11. Почему потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода во внешнем (анализируемом) растворе?
12. От чего зависит потенциал электродов с газочувствительными мембранами?
13. Что такое ферментные электроды?
14. Что такое прямая потенциометрия?
15. Чем отличается прямая потенциометрия от потенциометрического титрования?
16. Объясните основные виды кривых потенциометрического титрования.
17. Какой параметр находится из кривых потенциометрического титрования?
18. В каких координатах строится интегральная кривая потенциометрического титрования?
19. Каким образом проводится расчет содержания анализируемого компонента по результатам потенциометрического титрования?
20. Как из кривой потенциометрического титрования можно найти константу диссоциации слабой кислоты или слабого основания?

3.4. 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 :

$$R = \rho \frac{d}{A},$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·см. При $d = 1$ см и $A = 1$ см² имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью* $\kappa = \frac{1}{\rho}$.

Удельная электропроводность (См·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·см²/моль. Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например К⁺, СГ, 1/2Mg²⁺, 1/3 Al³⁺.

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

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

отнесенных к единичному заряду.

Так как при концентрации электролита 1 моль/л в 1 см³ содержится $1 \cdot 10^{-3}$ моль, то удельная и эквивалентная электропроводность электролита связаны соотношением

$$\kappa = 1 \cdot 10^{-3} c \lambda$$

и, следовательно, удельная электропроводность, определяемая суммой вкладов всех ионов, равна

$$\kappa = 1 \cdot 10^{-3} A / d \sum \lambda_i c_i,$$

где c_i – концентрация i -го иона, моль/л; λ_i – эквивалентная электропроводность i -го иона, $\text{См} \cdot \text{см}^2$ (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.

Электропроводность растворов зависит от температуры и увеличивается на 1÷2 % при повышении температуры на 1 °С, поэтому измерения рекомендуется проводить в термостатированной ячейке.

Удельная электропроводность и измеренное активное сопротивление связаны соотношением

$$\kappa = \frac{\theta}{R_p},$$

поэтому нужно знать константу ячейки θ . Ее можно определить, измерив сопротивление раствора с известной удельной электропроводностью, например раствора 1,0 моль/л КСl, для которого при 18 °С $\kappa = 0,09827 \text{ См см}^{-1}$.

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 HCl 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 появле-

ния 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 $1 \div 10^{-4}$ 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, возникающих 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 экспрессивностью, простотой и достаточной точностью (погрешность составляет $1 \div 2$ %, 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте метод кондуктометрии.
2. Измерение каких параметров лежит в основе кондуктометрических определений?
3. Что такое электропроводность?
4. В каких единицах измеряется удельная электропроводность?
5. Что такое эквивалентная электропроводность?
6. Как изменяется эквивалентная электропроводность с повышением концентрации раствора?
7. Какое влияние оказывает на электропроводность температура?
8. Для чего нужно знать константу ячейки в кондуктометрических определениях?
9. Что такое прямая кондуктометрия?
10. Охарактеризуйте кондуктометрическое титрование.
11. Какие типы реакций используются в кондуктометрическом титровании?
12. Укажите достоинства и недостатки кондуктометрического титрования.
13. Укажите, как связаны между собой удельная и эквивалентная электропроводность.

14. Какая зависимость положена в основу метода прямой кондуктометрии: а) зависимость силы тока от электрического сопротивления раствора; б) зависимость электрической проводимости от концентрации определяемого вещества?

3.6. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение железа в растворе методом амперометрического титрования

Цель: Определить содержание Fe^{2+} в растворе методом амперометрического титрования. Рассчитать титр анализируемого раствора.

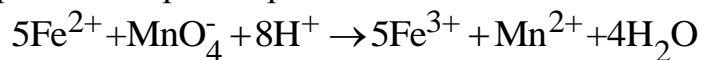
Оборудование, реактивы, посуда:

1. Установка для амперометрического титрования
2. Электрохимическая ячейка с платиновым и хлоридсеребряным электродами
3. Стандартные растворы титрантов: 0.05 н KMnO_4 или 0.05 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
4. 2 н H_2SO_4
5. Пипетки вместимостью 5.0 и 10.0 мл, мерный цилиндр вместимостью 5.0 мл, бюретка вместимостью 25.0 мл, стакан вместимостью 50 мл.

В основе амперометрического определения Fe^{2+} в растворе лежит измерение диффузионного тока окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} на индикаторном платиновом электроде при постоянном потенциале $E = + 1.2$ В (относительно хлоридсеребряного электрода сравнения), при проведении окислительно-восстановительных реакций в растворе между Fe^{2+} и KMnO_4 в кислой среде (или между Fe^{2+} и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде).

Уравнения реакций

Химические реакции в растворе:



Электрохимическая реакция на Pt-электроде

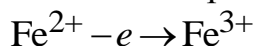


Схема амперометрической установки приведена на рис. 3.11.

Выполнение работы

Указанный преподавателем объем анализируемого раствора (V_a), измеренный пипеткой, помещают в стакан электрохимической ячейки. Мерным цилиндром добавляют 10 – 15 мл 2н H_2SO_4 , опускают индикаторный электрод и электрод сравнения, добавляют дистиллированную

воду, чтобы электроды покрылись раствором не более, чем на 1 – 2 см, включают магнитную мешалку для перемешивания раствора, проводят титрование раствором $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ при $E = +1.2$ В.

Сначала проводят ориентировочное титрование: титрант добавляют порциями по 0.5 мл, каждый раз измеряя по миллиамперметру диффузионный ток после добавления порции титранта.

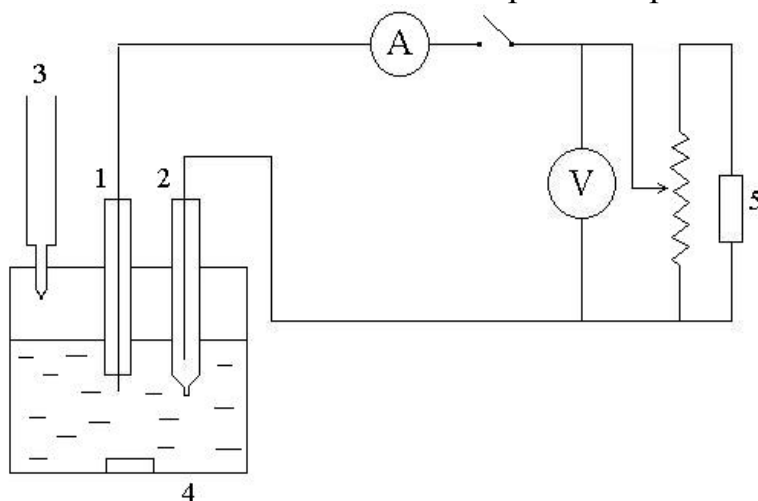


Рис.3.11. Схема амперометрического титрования

1 – платиновый электрод; 2 – хлоридсеребряный электрод; 3 – бюретка; 4 – мешалка; 5 – источник постоянного питания

Результаты записывают в таблицу:

$V_{\text{титр}}, \text{ мл}$	0	0.5	1.0	1.5	...
$I, \text{ мА}$					

В данном случае диффузионный ток окисления Fe^{2+} на Pt-электроде в процессе титрования его $KMnO_4$ будет уменьшаться, так как уменьшается его концентрация в растворе за счет химической реакции в растворе. Диффузионный ток Fe^{2+} уменьшается до точки эквивалентности, затем остается практически постоянным. Как только ток достигнет постоянного значения (3 – 4 точки), титрование прекращают. По полученным данным строят график в координатах $I_{\text{диф.}} - V_{\text{титр.}}$, из которого графически определяют объем титранта в точке эквивалентности $V_{т.э}$ (рис.3.12.).

Зная значение $V_{т.э}$. после ориентировочного титрования, проводят повторное титрование с новой аликвотой анализируемого раствора в тех же условиях, но добавляя титрант вблизи точки эквивалентности меньшими порциями по 0.05–0.1 мл.

Из уточненной кривой амперометрического титрования, находят значение $V_{т.э}$ и рассчитывают содержание Fe^{2+} в растворе по формуле:

$$m_{Fe^{2+}} = \frac{(C_H \cdot V_{т.э})_{титр} \cdot M_{э}(Fe^{2+})}{1000}, \text{ Г}$$

C_H – молярная концентрация эквивалента титранта, моль экв/л;
 $C_H = 0.05 \text{ н}$

$M_{э}(Fe^{2+})$ – молярная масса эквивалента Fe^{2+} , г/моль экв;

$$M_{э}(Fe^{2+}) = f \cdot M = 55.85 \text{ г/моль экв.}$$

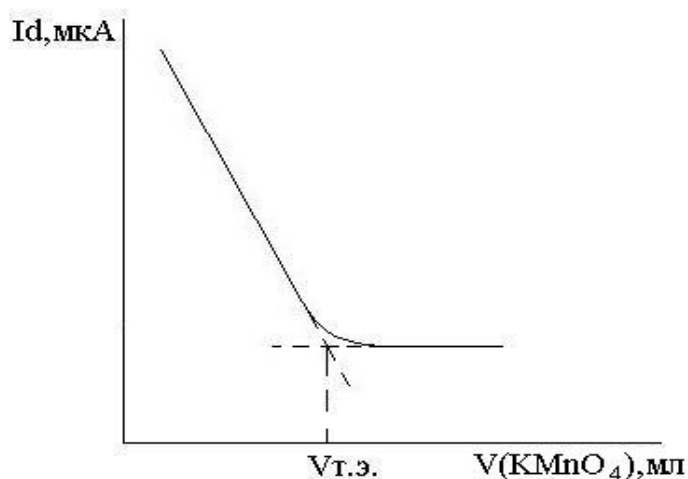


Рис.3.12. Кривая амперометрического титрования Fe^{2+} раствором $KMnO_4$

Титр раствора рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{m(Fe^{2+})}{V_a}, \text{ г/мл}$$

V_a – объем аликвоты раствора, взятой для анализа.

Работа 2. Определение марганца в растворе методом амперометрического титрования

Цель: Определить содержание MnO_4^- (Mn^{2+}) в анализируемом растворе.

Оборудование, реактивы, посуда:

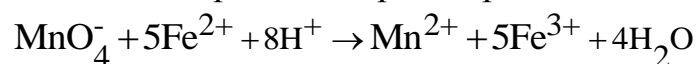
1. Установка для амперометрического титрования (рис 3.11.);

2. Электрохимическая ячейка с платиновым и хлоридсеребряным электродами;
3. Стандартный раствор титранта :
0.05 н FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O(соль Мора)
4. 2 н H₂SO₄
5. Мерная колба вместимостью 100.0 мл, пипетка вместимостью 10.0 мл, мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

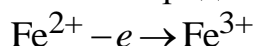
При амперометрическом определении марганца в растворе, чаще всего используют окислительно-восстановительную реакцию в растворе между перманганат-ионом и Fe²⁺, регистрируя диффузионный ток окисления Fe²⁺ на платиновом электроде при постоянном потенциале $E = + 1.2$ В относительно хлоридсеребряного электрода.

Уравнения реакций

Химическая реакция в растворе:



Электрохимическая реакция на электроде:



Если в анализируемом растворе присутствуют ионы Mn²⁺, то их предварительно окисляют до перманганат-ионов.

Выполнение работы

Указанный объем анализируемого раствора KMnO₄ разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть приготовленного раствора ($V_a = 2$ мл) переносят в электрохимическую ячейку, добавляют цилиндром 10 мл 2 н H₂SO₄, добавляют дистиллированную воду, чтобы электроды покрылись раствором не более, чем на 1–2 см, включают магнитную мешалку и проводят титрование раствором соли Мора при постоянном перемешивании раствора. Сначала проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 0.5 мл, при этом каждый раз измеряют ток по миллиамперметру. Титрование ведут до резкого изменения значений тока, после чего добавляют еще 3–4 порции титранта и записывают значение тока в таблицу:

$V_{\text{титр.}}, \text{ мл}$	0	0.5	1.0	1.5	...
$I_{\text{диф.}}, \text{ мА}$					

Строят график зависимости $I_{\text{диф.}} - V_{\text{титр.}}$.

В данном случае кривая амперометрического титрования должна иметь следующий вид (рис. 3.13).

Из графика находят $V_{Т.Э}$ и повторяют титрование с такой же аликвотой анализируемого раствора, содержащего MnO_4^- , в тех же условиях, что и ранее, добавляя титрант вблизи точки эквивалентности по

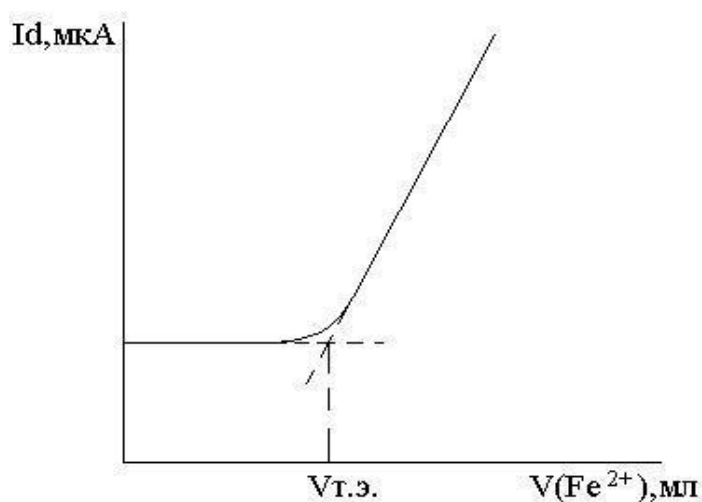


Рис.3.13. Кривая амперометрического титрования MnO_4^- раствором соли Мора

0.05 ÷ 0.10 мл. Из уточненной кривой титрования рассчитывают содержание MnO_4^- (Mn^{2+}) в растворе по формуле:

$$m_{MnO_4^-} = \frac{(C_H \cdot V_{Т.Э.})_{титр.} \cdot M_{Э}(MnO_4^-)}{1000} \cdot \frac{V_{м.к.}}{V_a}, \text{ г}$$

$$m_{Mn^{2+}} = \frac{(C_H \cdot V_{Т.Э.})_{титр.} \cdot M_{Э}(Mn^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{м.к.}}{V_a}$$

где C_H – молярная концентрация эквивалента соли Мора, моль экв/л;

$M_{Э}(MnO_4^-)$, $M_{Э}(Mn^{2+})$ – молярные массы эквивалента MnO_4^- , Mn^{2+} г/моль экв;

$V_{м.к.}$, V_a – объемы мерной колбы и аликвоты, мл.

Работа 3. Электрогравиметрическое определение меди в растворе

Цель работы: Определить содержание Cu^{2+} в анализируемом растворе сульфата меди.

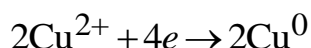
Оборудование, реактивы, посуда:

1. Установка для электролиза (рис 3.6);
2. Электрохимическая ячейка с платиновым сетчатым катодом и платиновым спиральным анодом;
3. Анализируемый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
4. Раствор H_2SO_4 (1 : 4);
5. Раствор HNO_3 (1 : 1);
6. Спирт этиловый;
7. Химический стакан вместимостью 300 мл.

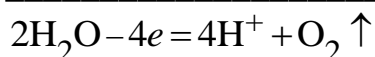
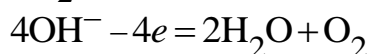
Электрохимически медь можно определять как в кислом, так и в аммиачном растворе. Особенно точные результаты получают при осаждении меди из азотнокислого раствора, так как HNO_3 препятствует выделению на катоде водорода, действуя как деполяризатор. В ее присутствии на катоде происходит восстановление NO_3^- до NH_4^+ . Реакция, протекающая по схеме $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$, требует меньшего напряжения, чем реакция восстановления: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$. Однако, электролиз продолжается в этом случае очень долго (6–8 час.). Поэтому предпочитают вести его в сернокислом растворе, прибавляя к нему в качестве деполяризатора некоторое количество HNO_3 . Кроме того, H_2SO_4 необходима для предотвращения загрязнения осадка меди окисью меди и для подавления гидролиза CuSO_4 .

При электролизе раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на электродах протекают следующие основные реакции:

На катоде:



На аноде:



В качестве катода используется платиновый электрод в виде сетки, а анодом является платиновая спираль. Следует помнить, что с электродами необходимо обращаться очень бережно и осторожно. Нельзя касаться рабочей части электродов руками, так как при этом они загрязняются жиром, и на загрязненной поверхности катода медь не осаждается. Брать электроды следует за самый верх их стержней. Нельзя также при закреплении стержней в клеммах слишком сильно завинчивать винты.

Перед работой платиновую сетку (катод) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Далее электроды закрепляют в специальную крышку так, чтобы спираль находилась внутри сетки и не касалась последней. Электроды подключают в сеть с помощью проводников, концы которых тщательно зачищают наждачной бумагой. Затем электроды погружают в горячий анализируемый раствор и ведут электролиз в течение 60 минут при постоянном перемешивании с помощью электромагнитной мешалки.

Выполнение работы

В чистый химический стакан емкостью 200–300 мл помещают aliquотную часть анализируемого раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащего не более 0.1 г меди. Добавляют мерным цилиндром по 5 мл серной кислоты (1:4) и азотной кислоты (1:1). Затем добавляют столько дистиллированной воды, чтобы при последующем погружении электродов уровень жидкости в стакане был бы на 1.5–2 см ниже верхнего края сетчатого электрода. Раствор перемешивают и нагревают до 60 – 70 °С. Затем в горячий анализируемый раствор погружают укрепленные в крышке электроды. Устанавливают силу тока 0.5 А, спустя 15 минут ток увеличивают до 1.0 А.

Электролиз продолжают до полного обесцвечивания раствора (50 – 60 минут). После чего делают пробу на полноту осаждения меди. Для этого в стакан добавляют теплой дистиллированной воды столько, чтобы уровень ее поднялся на 0.5 – 1 см и продолжают электролиз еще 10 минут. Если при этом на вновь погруженной части электрода не появится налета меди, электролиз считают законченным. Если налет меди появляется, то электролиз продолжают до тех пор, пока проба на полноту осаждения меди не дает отрицательного результата.

Далее, не выключая тока, поднимают крышку с электродами над стаканом и струей дистиллированной воды из промывалки тщательно промывают электроды. Окончив промывание, выключают ток. Катод снимают, помещают на листок фильтровальной бумаги, чтобы с него стекла вода, затем погружают в раствор спирта и высушивают в потоке горячего воздуха. После охлаждения катод взвешивают. Разность массы катода после электролиза и до него равна массе выделенной из раствора меди. При правильном анализе осадок меди на катоде должен быть плотным, золотистого цвета без темных пятен, указывающих на частичное окисление меди с образованием CuO . Если осадок получился губчатым или темным, анализ следует считать неудавшимся и повторить его снова.

Окончив определение, очищают катод от меди, подержав его в растворе HNO_3 (1:1) под тягой до полного растворения меди (растворение ведут в вытяжном шкафу) .после чего хорошо промывают оба электрода сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

Внимание: Раствор HNO_3 , в котором очищался электрод, не выливают, а оставляют в вытяжном шкафу), так как его можно использовать для этих целей еще много раз.

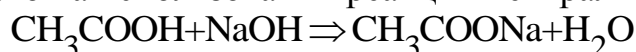
Работа 4. Определение уксусной кислоты методом потенциометрического титрования

Цель работы: Определить содержание уксусной кислоты в анализируемом растворе и ее константу ионизации.

Оборудование, реактивы, посуда:

1. рН-метр любого типа ;
2. Электрохимическая ячейка со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
3. Магнитная мешалка;
4. Анализируемый раствор CH_3COOH ;
5. Стандартные растворы титранта (0.1 н KOH , 0.1 н NaOH);
6. Пипетки вместимостью 5.0 и 10.0 мл, стакан вместимостью 50 или 100 мл.

Определение уксусной кислоты методом потенциометрического титрования основано на использовании реакции нейтрализации:



При титровании происходит уменьшение активности (концентрации) ионов H^+ в растворе, что приводит к изменению потенциала стеклянного электрода, причем вблизи точки эквивалентности наблюдается скачкообразное его изменение.

На интегральной кривой титрования, построенной в координатах $E(\text{pH}) - V_{\text{титр}}$. (рис. 3.14.) наблюдается скачок титрования. Графически определяют объем титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{т.э.}}$), израсходованного на титрование, и рассчитывают содержание уксусной кислоты в растворе.

Выполнение работы

Указанный преподавателем объем анализируемой уксусной кислоты пипеткой помещают в стакан, исследуемый раствор разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды так, чтобы электроды были погружены в раствор на 1.5–2 см. При постоянном перемешива-

нии раствора (магнитной мешалкой) измеряют начальную величину рН. Далее измеряют рН после прибавления очередной порции раствора щелочи. Так проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор титранта порциями по 0.5 мл.

Результаты титрования записывают в таблицу:

V_{NaOH} , мл	0	0.5	1.0	1.5	2.0	...
рН						

По резкому изменению рН на шкале рН-метра обнаруживают скачок рН, отвечающий области точки эквивалентности (рН – $V_{\text{титр.}}$).

Затем выполняют точное титрование с новой аликвотной частью исследуемого раствора в тех же условиях, прибавляя в области скачка рН титрант порциями по 0.05–0.1 мл. Титрование заканчивают, когда рН практически перестанет изменяться (3–4 точки).

По экспериментальным данным строят кривую титрования – график зависимости рН от объема титранта. Кривая титрования должна иметь вид:

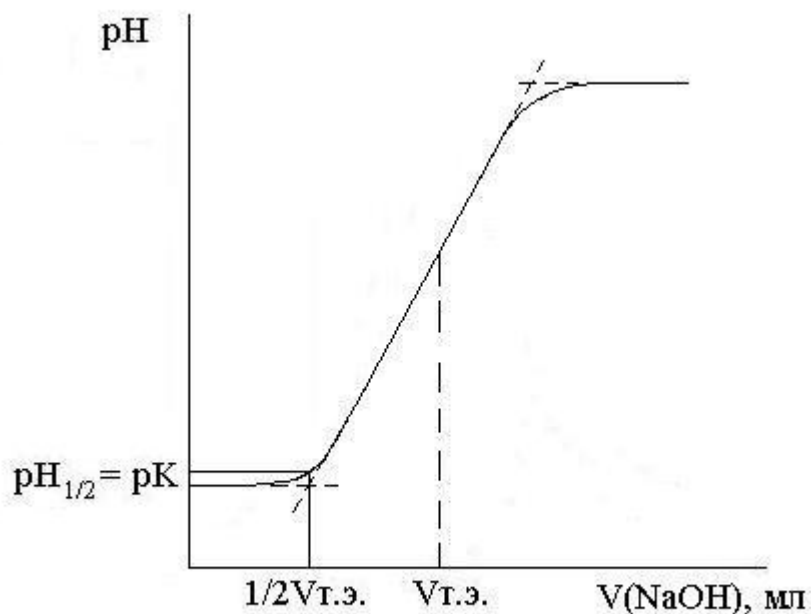


Рис. 3.14. Кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH

Из графика определяют объем титранта в точке эквивалентности $V_{\text{т.э.}}$.

Содержание уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V_{\text{Т.Э}})_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000}, \text{ г}$$

где C_{H} , $V_{\text{Т.Э}}$ – молярная концентрация эквивалента и объем титранта в точке эквивалентности, моль экв/л; мл соответственно

$M_{\text{Э}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ – молярная масса эквивалента уксусной кислоты, г/моль экв.

Определение константы ионизации кислоты

Константа ионизации кислоты $K_{\text{кисл.}}$ по данным потенциометрического титрования определяется из кривой титрования графическим способом. Известно, что до точки эквивалентности в растворе содержится буферная смесь из CH_3COOH и ее соли CH_3COONa . рН такой смеси рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Значение $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}}$ при $\lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 0$ или при $\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1$, т.е. когда концентрация оставшейся кислоты и концентрация образованной соли будут одинаковы ($C_{\text{кисл.}} = C_{\text{соли}}$). Это происходит при добавлении титранта в объеме равном $\frac{1}{2}V_{\text{Т.Э.}}$.

Из кривой титрования определяют $\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_{\text{кисл.}}$ при объеме, равном $\frac{1}{2}V_{\text{Т.Э.}}$ (момент полунейтрализации). Найденную величину $\text{p}K_{\text{кисл.}}$ сравнивают со справочной величиной.

Работа 5. Определение слабой многоосновной кислоты и ее константы ионизации

Цель работы: Определить содержание фосфорной кислоты в исследуемом растворе и ее константы ионизации по первой и второй ступеням (K_1 , K_2).

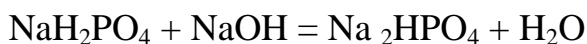
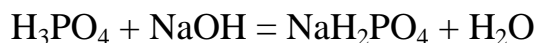
Оборудование, реактивы, посуда:

1. рН-метр любого типа ;

2. Электрохимическая ячейка со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
3. Магнитная мешалка;
4. Анализируемый раствор H_3PO_4 ;
5. Стандартные растворы титранта (0.1 н КОН, 0.1 н NaOH);
6. Пипетки на 5.0 и 10.0 мл, стакан на 50 или 100 мл.

Определение фосфорной кислоты методом потенциометрического титрования основано на ее ступенчатом титровании щелочью, измерении потенциала стеклянного электрода в процессе титрования (рН раствора), построению кривой титрования в координатах $E(\text{pH}) - V_{\text{титр.}}$ и графическому нахождению объема титранта, израсходованному на титрование в точке эквивалентности.

Уравнения реакций, протекающие при титровании H_3PO_4 щелочью:



На кривой потенциометрического титрования должно наблюдаться 2 скачка, соответствующих реакциям (1) и (2).

Третий скачок, соответствующий реакции



на кривой титрования не наблюдается из-за малой величины константы диссоциации H_3PO_4 по третьей ступени: $K_3 = 4 \cdot 10^{-13}$ (рис. 3.15.).

В начале титрования ($V_{\text{NaOH}} = 0$) рН раствора определяется диссоциацией фосфорной кислоты по первой ступени

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$$

При титровании щелочью до первой точки эквивалентности в растворе образуется буферная смесь ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$), рН раствора равен

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

В первой точке эквивалентности (1 т.э.) образуется кислая соль дигидрофосфата натрия, рН раствора равен

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

Между первой и второй точками эквивалентности в растворе существует буферная смесь ($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$), pH которой рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

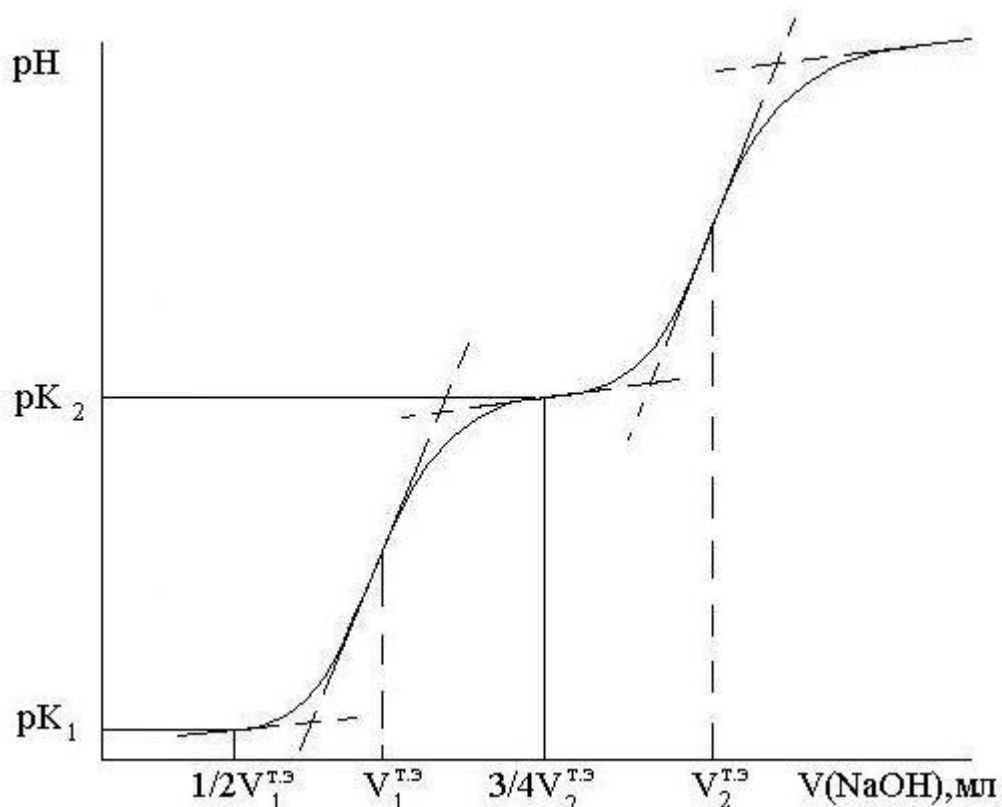


Рис. 3.15. Кривая титрования H_3PO_4 раствором NaOH

Во второй точке эквивалентности (2 т.э.) в растворе образуется гидрофосфат натрия, pH этого раствора рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3)$$

Выполнение работы

Указанный преподавателем объем анализируемой фосфорной кислоты пипеткой переносят в стаканчик для титрования. Разбавляют дистиллированной водой так, чтобы электроды были погружены на 1.5 – 2 см в раствор. При постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой измеряют начальную величину pH. Далее измеряют pH

после прибавления очередной порции раствора щелочи. Так проводят ориентировочное титрование, прибавляя щелочь порциями по 0.5 мл.

Данные титрования записывают в таблицу

V_{NaOH} , мл	0	0.5	1.0	1.5	2.0	...
pH						

Ориентировочное титрование проводят до появления двух скачков pH.

Затем проводят точное титрование с новой аликвотной частью фосфорной кислоты. При точном титровании щелочь прибавляют равными порциями (0.1 мл) в области первого скачка и второго скачков.

Когда в растворе образуются буферные смеси, т.е. до начала первого скачка и до начала второго скачка, щелочь прибавляют по 0.5 мл.

Титрование продолжают до тех пор, пока pH практически перестанет изменяться ($\text{pH} > 11$).

По данным точного титрования строят кривую титрования: зависимость pH от V_{NaOH} .

Из графика определяют точный объем в первой точке эквивалентности ($V_1^{\text{т.э.}}$) и во второй точке эквивалентности ($V_2^{\text{т.э.}}$). Содержание фосфорной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V^{\text{т.э.}})_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1000}, \text{ (г)}$$

с учетом объемов $V_1^{\text{т.э.}}$ или $V_2^{\text{т.э.}}$.

Определение констант ионизации фосфорной кислоты

Константу ионизации фосфорной кислоты K_1 определяют из кривой потенциометрического титрования в тот момент, когда в растворе образуется буферная смесь – ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$), pH которой рассчитывается по формуле :

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

При добавлении объема щелочи $V_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} V_1^{\text{т.э.}}$ (концентрации компонентов буферной смеси в этот момент равны между собой), pH раствора будет равен $\text{p}K_1$; $\text{pH} = \text{p}K_1$, а $K_1 = 10^{-\text{p}K_1}$.

Константу ионизации фосфорной кислоты по второй ступени K_2 определяют из кривой потенциометрического титрования в тот момент, когда в растворе существует буферная смесь из двух кислых солей:

($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$), pH такой буферной смеси рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Когда концентрации компонентов этой смеси равны, $\text{pH} = \text{p}K_2$. Такой момент наступает тогда, когда прилита половина объема щелочи, требуемого для перехода от 1-ой до 2-ой т.э. Таким образом, из графика при значении объема титранта, равного $3/4 V_2^{\text{т.э}}$ определяют $\text{p}K_2$, а затем и K_2 :

$$K_2 = 10^{-\text{p}K_2}$$

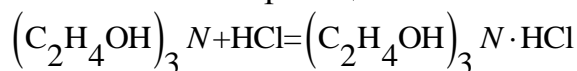
Работа 6. Определение органических оснований методом потенциометрического титрования

Цель работы: Определить содержание триэтанолamina в исследуемом растворе и его константу ионизации.

Оборудование, реактивы, посуда:

1. pH-метр любого типа;
2. Электрохимическая ячейка со стеклянным и хлоридсеребряным электродами;
3. Магнитная мешалка;
4. Анализируемый раствор триэтанолamina;
5. Стандартный раствор титранта (0.1 н HCl);
6. Пипетки на 5.0 и 10.0 мл, стакан на 50 или 100 мл.

Определение триэтанолamina методом потенциометрического титрования основано на использовании реакции:



В процессе титрования измеряют потенциал стеклянного электрода (pH раствора), который вблизи точки эквивалентности изменяется скачкообразно. Из интегральной кривой титрования, построенной в координатах $E(\text{pH}) - V_{\text{титранта}}$, графически находят объем титранта (HCl) в

точке эквивалентности, израсходованного на титрование и рассчитывают содержание триэаноламина.

Выполнение работы

Аликвотную часть (10,0 мл) исследуемого раствора триэаноламина помещают в стакан для титрования, разбавляют содержимое стакана дистиллированной водой так, чтобы электроды были опущены в раствор на 1,5–2 см. При постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой измеряют начальную величину рН. Далее измеряют рН после прибавления очередной порции HCl. Вначале проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор кислоты порциями по 0,5 мл. Результаты титрования записывают в таблицу

V_{NaOH} , мл	0	0.5	1.0	1.5	2.0	...
рН						

По резкому изменению рН обнаруживают скачок рН, отвечающий области точки эквивалентности.

Затем выполняют точное титрование с новой аликвотной частью исследуемого раствора в тех же условиях, прибавляя в области скачка рН соляную кислоту порциями по 0,1 мл.

После точки эквивалентности при $\text{pH} \ll 4$ титрант прибавляют по 0,5 мл до тех пор, пока рН практически не будет изменяться. Результаты записывают в таблицу.

По экспериментальным данным строят кривые титрования. Можно построить интегральную кривую в координатах $(\text{pH} - V_{\text{HCl}})$, которая должна иметь вид (рис.3.16):

Строят также дифференциальную кривую в координатах $\Delta\text{pH} / \Delta V - V_{\text{HCl}}$ (рис.3.17.):

Для построения дифференциальной кривой обработку результатов проводят следующим образом: область скачка делят по оси абсцисс на интервалы по 0,2 мл и оформляют таблицу, например:

V_{HCl} , мл	рН	ΔV	ΔpH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$
5,0	6,4	0,2	} 0,4 } 0,5 } 0,7	2,0
5,2	6,0	0,2		2,5
5,4	5,5	0,2		3,5
5,6	4,8	0,2		

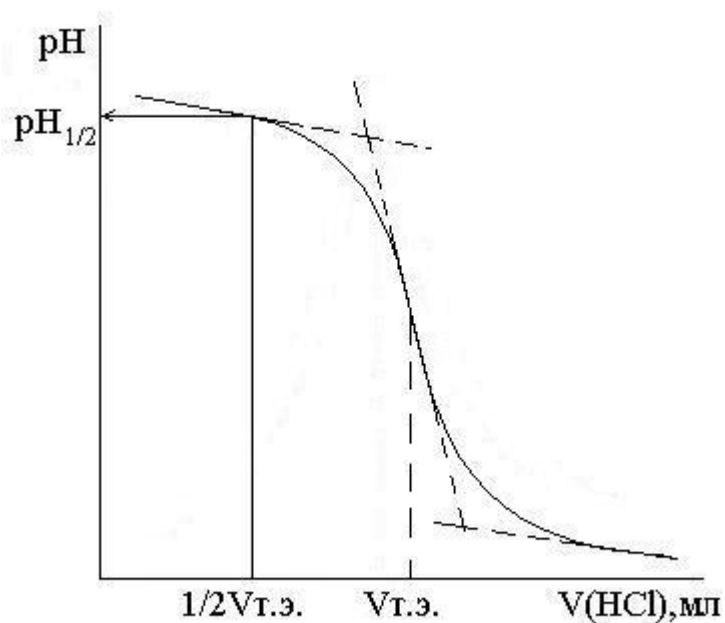


Рис. 3.16. Интегральная кривая титрования триэаноламина раствором HCl

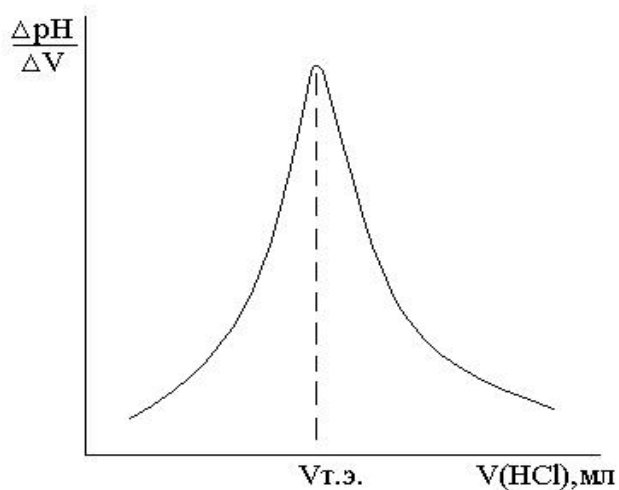


Рис. 3.17. Дифференциальная кривая титрования триэаноламина раствором HCl.

Точка $\Delta pH/\Delta V = 2,0$ соответствует $V_{HCl} = 5,2$ мл.

Из дифференциальной кривой находят точный объем HCl для расчета содержания основания по формуле:

$$m_{\text{осн}} = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V_{\text{Т.Э}})_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Э}}^{\text{осн}}}{1000}, \text{ г}$$

Определение константы ионизации основания

Для определения константы ионизации основания используют интегральную кривую (рис. 3.16.). До точки эквивалентности в растворе содержится буферная смесь, состоящая из основания и его соли; рН буферной смеси рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{при } V_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} V_{\text{HCl}}^{\text{Т.Э}}, C_{\text{осн}} = C_{\text{соли}} \text{ и } \text{pH}_{1/2} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}}.$$

Из интегральной кривой $\text{pH} - V_{\text{HCl}}$ (рис. 3.16.) при объеме HCl, равном половине объема HCl в точке эквивалентности находят величину $\text{pH}_{1/2}$. Затем рассчитывают $\text{p}K_{\text{осн}} = 14 - \text{pH}_{1/2}$ и $K_{\text{осн}} = 10^{-\text{p}K_{\text{осн}}}$.

Работа 7. Определение нитратов с использованием ионселективного NO_3^- – электрода

Цель работы: 1. Определить концентрацию нитрат-иона в питьевой (минеральной) воде (мг/л).

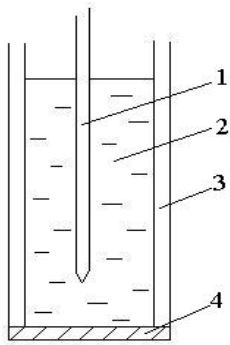
2. Определить содержание нитрата в селитре с содержанием его до 60 %.

Применение ионселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, позволяет быстро определять концентрацию нитрата в различных объектах. На рис. 3.18 показана схема ионселективного электрода.

Зависимость потенциала такого мембранного электрода от активности NO_3^- – ионов описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{NO}_3^-}$$

Угловым коэффициентом прямой (крутизна характеристики электрода) при 25°C равен: $(57 \pm 3) \text{ мВ} / \text{p}C_{\text{NO}_3^-}$, где $\text{p}C_{\text{NO}_3^-} = -\lg C_{\text{NO}_3^-}$.



*Рис. 3.18. Мембранный электрод
1 – внутренний электрод сравнения
2 – внутренний раствор
3 – пластиковый корпус электрода
4 – мембрана, приготовленная из пористой
диафрагмы, пропитанной ионообменным
раствором*

Для определения активности (или концентрации) NO_3^- – ионов по уравнению Нернста необходимо знать E^0 , что затруднительно, так как E^0 зависит от многих факторов.

Практически удобнее градуировать электрод, т.е. установить зависимость ЭДС от активности (или концентрации при постоянной ионной силе) нитрат – ионов. В координатах $E - pC_{\text{NO}_3^-}$ получают прямую с угловым коэффициентом 56 мВ. Концентрацию неизвестного раствора при той же ионной силе определяют по этому градуировочному графику.

Аппаратура, реактивы, посуда:

1. рН-метр любого типа или иономер универсальный, ЭВ-74;
2. Электрод мембранный ЭМ- NO_3^- – 01;
3. Электрод вспомогательный, хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3;
4. Магнитная мешалка;
5. Стандартный раствор KNO_3 ;
6. Мерные колбы вместимостью 50.0 мл, 100.0 мл; пипетки вместимостью 5.0 и 10.0 мл; химический стакан вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

Вначале необходимо приготовить серию стандартных растворов KNO_3 ($10^{-1} \div 10^{-5}$ моль/л) из имеющегося одно молярного раствора методом разбавления. Для этого необходимо рассчитать, какой объем одно молярного раствора KNO_3 надо взять, чтобы приготовить 50 мл 0,1 М раствора. Потом из 0.1 М раствора разбавлением готовят раствор с концентрацией равной 10^{-2} моль/л; из раствора с концентрацией 10^{-2} моль/л – раствор с концентрацией 10^{-3} моль/л и т.д.

Так как нитрат – селективный электрод реагирует на изменение активности ионов нитрата, а не концентрации, то более правильным будет готовить растворы с постоянной ионной силой, создаваемой 1 М рас-

твором K_2SO_4 . В этом случае стандартные растворы готовят на фоне 1 М K_2SO_4 . Исследуемый раствор также готовят на фоне 1 М K_2SO_4 .

После приготовления пяти стандартных растворов KNO_3 приступают к измерению потенциала на иономере. Ионселективный электрод подключают в гнездо «изм», вспомогательный электрод в гнездо «всп.».

Перед погружением в раствор электроды промывают дистиллированной водой и удаляют остатки воды фильтровальной бумагой. Измерения потенциала рабочего электрода начинают с самого разбавленного раствора.

Перед каждым последующим измерением электроды промывают соответствующим раствором. Для более быстрого установления равновесия раствор перед измерением перемешивают магнитной мешалкой.

Полученные результаты заносят в таблицу:

C, M	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$E, мВ$					

Для повторения измерений электроды промывают дистиллированной водой при постоянном перемешивании в течение 5–10 минут, чтобы потенциал был не ниже первоначального значения, удаляют остатки воды фильтровальной бумагой и снова снимают зависимость E от C .

Измерения проводят до трех воспроизводимых результатов, чтобы величина потенциала при одинаковых концентрациях отличалась не более, чем на 5 мВ.

Обработка результатов

По данным таблицы строят градуировочный график в координатах $E - pC_{NO_3^-}$. Определяют угловой коэффициент, как тангенс угла наклона, и сравнивают его с паспортным значением (57 ± 3) мВ. Для большей точности, если есть достаточное число измерений, параметры уравнения прямой рассчитывают по методу наименьших квадратов.

1. Определение концентрации NO_3^- -ионов в воде с помощью градуировочного графика.

В чистый стакан помещают произвольный объем водопроводной воды, предварительно отстаиванной. В воду опускают промытые дистиллированной водой электроды и измеряют потенциал нитрат-селективного электрода в анализируемой воде.

Измерения проводят до трех воспроизводимых результатов. Затем из графика при измеренной величине потенциала определяют $pC_{NO_3^-}$

и $C_M = 10^{-\lg C_{\text{NO}_3^-}}$.

Расчет содержания NO_3^- – в воде проводят по формуле:

$$C(\text{NO}_3^-) = C_M \cdot M \cdot 10^3, \text{ мг/л, где}$$

C_M – концентрация NO_3^- – в анализируемой воде, моль/л;

M – молярная масса NO_3^- – г/моль.

2. Определение нитрата в техническом образце.

Навеску технического образца, взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу емкостью 100,0 мл, растворяют в небольшом количестве воды и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают.

Раствор помещают в стаканчик и измеряют потенциал NO_3^- – электрода во всем растворе. Используя градуировочный график, определяют концентрацию нитрата в анализируемом растворе $C_M = 10^{-\lg C_{\text{NO}_3^-}}$.

Массовую долю NO_3^- – в техническом образце рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{C_M \cdot V \cdot M \cdot 100}{1000 \cdot m}, \%$$

где

C_M – молярная концентрация NO_3^- – в растворе, моль/л;

V – объем раствора, мл;

M – молярная масса NO_3^- – г/ моль;

m – навеска технического образца, г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия: в 3 т. / под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Академия, 2008. – Т. 1. – 576 с.; т. 2– 304 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 376 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 2. – М.: Дрофа, 2007. – 384 с.
5. 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.
6. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – М.: Озон, 1997. – 256 с.
7. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1986. – 326 с.
8. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т.: пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2009. – Т. 1. – 623 с.; т. 2. – 504 с.
9. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – 359 с.; кн. 2. – 503 с.
10. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Химия, 2001. – 463 с.
11. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир: Бинум: Лаборатория знаний, 2003. – 592 с.
12. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – 543 с.
13. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: БИНОМ, 2008. – 398 с.
14. Столяров Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. – Л.: Химия, 1988. – 335 с.
15. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 т. – М.: Высш. шк., 2001. – Т. 1. – 615 с.; т. 2. – 559 с.
16. Электроаналитические методы: теория и практика / А. Бонд и др.; под ред. Ф. Шольца. – М.: БИНОМ, 2006. – 326 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Способы выражения концентрации

Основная задача химического анализа – определение количества вещества. За единицу количества вещества принят моль. 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ условных частиц (например, атомов).

В количественном анализе используется и дольная единица – миллимоль (моль), $1 \text{ моль} = 10^3 \text{ моль}$.

Концентрация раствора (c) – это отношение количества растворенного вещества (A) к объему раствора (V). Другими словами, $c(A)$ показывает количество вещества в единице объема раствора.

В системе СИ основной единицей выражения концентрации растворов является молярная концентрация (моль/м³), на практике – моль/дм³, допускается моль/л.

Молярная концентрация $c(A)$, c_m – это количество моль вещества A , содержащегося в 1 л раствора:

$$c_m = m \cdot 1000 / M \cdot V,$$

где m – масса вещества, г; M – относительная молекулярная (молярная) масса вещества, г/моль; V – объем раствора, мл.

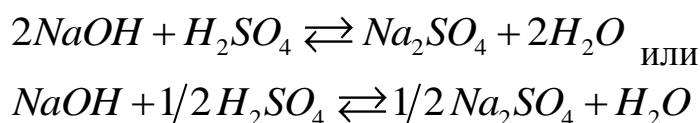
При этом используют следующие формы записи: например, 0,1 М HCl, или $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} = 0,1 \text{ ммоль/мл}$.

Молярная концентрация эквивалента c_n – это количество моль эквивалентов вещества, находящихся в 1 л раствора.

При этом применяют такие формы записи: например, 0,1 н H₂SO₄, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль экв/л} = 0,1 \text{ мэкв/мл}$; $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$, где 1/2 – фактор эквивалентности (f). Если $f=1$, то предпочтительнее использовать термин «молярная» концентрация.

Эквивалентом называется такая часть атома, иона или молекулы, которая химически равноценна (эквивалентна) одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Единицей количества эквивалента вещества является моль.

Например, в реакции



эквивалент серной кислоты будет равен $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, где $1/2$ – фактор эквивалентности.

Фактор эквивалентности (f) – это число, показывающее, какая часть моля вещества равноценна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности может быть равен 1 или меньше 1, например, $f(\text{NH}_4\text{OH})=1$; $f(\text{H}_2\text{SO}_4)=1/2$; $f(\text{KMnO}_4)=1/5$ и т. д.

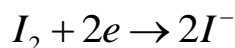
Для нахождения фактора эквивалентности вещества обязательно надо указывать реакцию, в которой данное вещество участвует. В реакциях кислотно-основного взаимодействия фактор эквивалентности равен

$f=1/[\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ – число ионов водорода, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом.

Для нахождения f в окислительно-восстановительной реакции составляют полуреакции и вычисляют его значение по формуле

$f = 1/z$, где z – число электронов, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом в данной полуреакции.

Например, в полуреакции



$f(\text{I}_2)=1/2$, а $f(\text{I}^-) = 1$.

Молярной массой эквивалента вещества (M_3) называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества (M). Например:

$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = f(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49$ г/моль экв;

$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента вычисляется по формуле

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_3 \cdot V}$$

Взаимосвязь между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента отражена в следующей формуле

$$C_M = f \cdot C_H$$

Массовая концентрация – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

Численное значение этой концентрации выражается в г/л, мг/мл, г/мл. В титриметрическом анализе применяют единицу измерения массовой концентрации в г/мл. Это **титр раствора, T** .

Например, $T(\text{HNO}_3)=0,01232$ г/мл:

$$T = m/V$$

Титр рабочего раствора по определяемому веществу, $T(B/A)$, г/мл – это отношение массы $m(A)$ определяемого вещества к эквивалентному объему $V(B)$ рабочего раствора:

$$T(B/A) = m(A) / V(B)$$

Другими словами, $T(B/A)$ показывает, какая масса анализируемого вещества (A) реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества (B).

Зная $T(B/A)$ и объем (мл) рабочего раствора (B), затраченного на титрование, можно рассчитать массу (г) определяемого вещества:

$$m(A) = T(B/A) \cdot V(B)$$

Например, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl})$. Кроме того,

$$T(B/A) = c_{\text{н}}(B) \cdot M_3(A) / 1000$$

Массовая доля $\omega(A)$ вещества A – это отношение массы $m(A)$ вещества A к общей массе $m_{\text{общ}}$ раствора или смеси веществ:

$$\omega(A) = m(A) / m_{\text{общ}}$$

В количественном анализе массовую долю измеряют в процентах.

Она характеризует содержание компонента в твердом веществе или растворе:

$$\omega(A) = [m(A) / m_{\text{общ}}] \cdot 100(\%)$$

При этом возможны, например, следующие варианты употребления терминов: реактив чистотой 98 % (по массе); соль, содержащая по массе 3,1 % примесей, минерал с массовой долей SiO_2 8,4 %, $\omega(\text{SiO}_2) = 8,4\%$; раствор плотностью $1,28 \text{ г/см}^3$ с массовой долей H_2SO_4 37 % или $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37\%$. Это означает, что 37 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, плотность которого равна $1,28 \text{ г/см}^3$.

В справочных таблицах приведены для растворов кислот, оснований и некоторых солей соответствующие значения плотностей этих растворов (ρ в г/см^3) и массовые доли (ω %) веществ. Используя эти величины, можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию вещества в растворе.

Пример 1. В 45,0 мл воды растворили 5,0 г КОН. Вычислить массовую долю растворенного компонента.

Решение: воспользуемся приведенной выше формулой:

$$\omega = 5 \cdot 100 / (5 + 45) = 10 \%$$

Масса полученного раствора равна 50,0 г, т. к. плотность воды при комнатной температуре равна 1,0 г/см³.

Взаимосвязь между молярной концентрацией, молярной концентрацией эквивалента и массовой долей растворенного компонента и титром приводится в формулах, приведенных в таблице.

Таблица

Формулы пересчета концентраций растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	ω	C_M	C_H	T
Массовая доля ω , %	$\frac{m_{\text{вещ.}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$	$\frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_H \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная C_M , моль/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	моль/л	$C_H \cdot f_{\text{экв}}$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Молярная концентрация эквивалента C_H , моль экв/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f_{\text{экв}}}$	$\frac{C_M}{f_{\text{экв}}}$	моль экв/л	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{экв}}}$
Титр T , г/мл	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{C_M \cdot M}{1000}$	$\frac{C_H \cdot M \cdot f_{\text{экв}}}{1000}$	г/мл
Примечание	ρ – плотность раствора, г/см ³ ; $f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса, г			

При переходе от массовой доли растворенного компонента к молярной или молярной концентрации эквивалента необходимо учитывать плотность раствора. Между массой вещества (m), его плотностью (ρ) и объемом (V) существует следующее соотношение: $\rho = m/V$.

В справочных таблицах для растворов кислот, оснований и некоторых солей приведены массовые доли веществ (ω , %) и соответствующие значения плотностей этих растворов (ρ , г/см³). Используя эти величины, можно рассчитать молярную, молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию раствора.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Расчеты при приготовлении растворов

Стандартные растворы. В титриметрическом анализе растворы с точно известной концентрацией называют *рабочими*, или *стандартными*. Их можно приготовить несколькими способами: а) по точной навеске исходного вещества; б) по приблизительной навеске вещества с последующим определением точной концентрации (стандартизацией) приготовленного раствора по соответствующему стандартному раствору; в) по фиксаналу.

В первом способе в качестве исходных веществ для приготовления раствора можно применять только химически чистые, устойчивые соединения, состав которых строго соответствует химической формуле. Такие вещества называют *установочными*, или *первичными стандартами*. Стандартные растворы из таких веществ готовят растворением *точной навески* в воде и разбавлением полученного раствора до требуемого объема. Зная массу (m) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) раствора, легко вычислить титр (T) и молярную концентрацию эквивалента (C_H) приготовленного раствора:

$$T = \frac{m}{V} \quad \text{г/мл} \quad (1) \qquad C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{э}} \cdot V} \quad (2)$$

Второй способ основан на приготовлении растворов из веществ, не удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. В этом случае сначала готовят раствор приблизительной концентрации по навеске вещества, взятой на технических весах. Параллельно с этим готовят стандартный раствор какого-либо подходящего установочного вещества (первичный стандарт). Далее первичный стандарт титруют раствором, приготовленным по приблизительной навеске, и, зная концентрацию стандартного раствора $C_H(A)$ вычисляют концентрацию приготовленного раствора $C_H(B)$ (формулы 3, 4). Титрованные растворы, концентрацию которых находят в результате титрования, называются *стандартизованными* (или титрованными) *растворами* (или вторичными стандартами), а установление точной концентрации раствора титрованием называют *стандартизацией раствора*.

$$(C_H \cdot V)_A = (C_H \cdot V)_B \quad (3)$$

$$C_H(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(A) \cdot V}, \quad (4)$$

Приготовление стандартного раствора из *фиксанала* сводится к тому, чтобы количественно перенести содержание ампулы, в которую запаено точно дозированное количество или различных твердых веществ, или растворов известной концентрации в мерную колбу определенной емкости (чаще всего 1 л), после чего растворить вещество в дистиллированной воде и полученный раствор разбавить водой до метки.

Приготовление растворов из концентрированных растворов разбавлением. При приготовлении растворов (например, кислот и оснований) используется *разбавление*. В этом случае исходят из того, что при разбавлении раствора его объем и концентрация будут изменяться, а общее количество молей или молей эквивалентов растворенного вещества останется постоянным. Поэтому при разбавлении раствора справедливо равенство:

$$(C_H \cdot V)_{\text{конц}} = (C_H \cdot V)_{\text{разб}} \quad \text{или} \quad (C_M \cdot V)_{\text{конц}} = (C_M \cdot V)_{\text{разб}} \quad (5)$$

Следовательно, зная молярную или нормальную концентрацию концентрированного раствора, можно вычислить его объем, необходимый для приготовления разбавленного раствора заданного объема и заданной концентрации.

Пример 1.

Сколько миллилитров конц. H_2SO_4 ($\rho=1,49 \text{ г/см}^3$), содержащей 60% H_2SO_4 , нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора?

Решение:

1. Вычислим молярную концентрацию эквивалента концентрированной H_2SO_4 :

$$C_H = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot f} = \frac{60 \cdot 1,49 \cdot 10}{49} = 18 \text{ н}$$

2. Если раствор разбавлять, то его объем и концентрация будут изменяться, но общее количество эквивалентов растворенного вещества останется постоянным. Поэтому при разбавлении, как и при титровании, справедливо равенство: $(C_H \cdot V)_1 = (C_H \cdot V)_2$. Применяя его к рассматриваемому случаю, получим: $18 \cdot V = 0,1 \cdot 500$, откуда $V_{\text{конц}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ мл.

Пример 2.

Рассчитать, какой объем 3 н H_2SO_4 следует прибавить к 1 л 0,6 н H_2SO_4 , чтобы получить 1,5 н раствор?

Решение:

$$(C_H \cdot V)_1 + (C_H \cdot V)_2 = (C_H \cdot V)_3$$

$$3V + 0,6 \cdot 1 = (V_1 + 1) \cdot 1,5$$

Решив полученное уравнение, получим $V=600$ мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Расчеты при определении результатов титриметрического анализа

Химические элементы и их соединения реагируют между собой в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам. Для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$(C_H \cdot V)_A = (C_H \cdot V)_B \quad \text{или} \quad \left(\frac{m}{M_э}\right)_A \cdot 1000 = (C_H \cdot V)_B \quad (6)$$

Соотношение (6) представляет собой следствие закона эквивалентов и является основным расчетным уравнением титриметрического анализа.

Метод отдельных навесок. При титриметрическом определении этим методом навеску вещества растворяют в небольшом произвольном объеме растворителя и проводят титрование всего раствора. Зная объем, $V(B)$, и нормальную концентрацию рабочего раствора, $C_H(B)$, израсходованного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом, можно определить содержание определяемого компонента $m(A)$ по формуле:

$$m(A) = \frac{(C_H \cdot V)_B \cdot M_э(A)}{1000}, (г) \quad (7)$$

Метод пипетирования. Обычно в титриметрическом анализе навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе определенного объема ($V_{общ.}$) и для титрования берут не весь раствор, а только часть его (V_a), аликвоту. Поэтому формула для расчета массы определяемого вещества имеет вид:

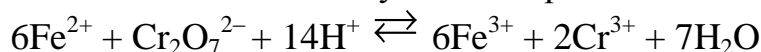
$$m(A) = \frac{(C_H \cdot V)_B \cdot M_э(A)}{1000} \cdot \frac{V_{общ.}}{V_a}, (г) \quad (8)$$

Для нахождения процентного содержания следует учесть массу навески m :

$$\omega = \frac{m_A}{m} \cdot 100\% \quad (9)$$

Пример. Навеску 0,1936 г железной руды перевели в раствор, восстановили железо до Fe(II) и довели объем раствора до 100 мл. Вычислить массовую долю Fe(II) в руде, если на титрование 10 мл полученного раствора в кислой среде израсходовано 8,75 мл 0,02н раствора $K_2Cr_2O_7$.

Решение. При титровании железа (II) раствором $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде протекает окислительно-восстановительная реакция, которая в ионном виде выглядит следующим образом:



С учетом полуреакции



находим фактор эквивалентности $f(Fe^{2+}) = 1$ и вычисляем молярную массу эквивалента железа:

$$M_{\text{э}}(Fe^{2+}) = f \cdot M(Fe^{2+}) = 55,85 \cdot 1 = 55,85 \text{ г/моль экв}$$

Затем рассчитываем массу железа (II) в растворе и процентное содержание железа в руде:

$$m(Fe^{2+}) = \frac{(C_H \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{э}}(Fe^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_a} = \frac{0,02 \cdot 8,75 \cdot 55,85}{1000} \cdot \frac{100}{10} = 0,0978$$

г

$$\omega = \frac{m_{Fe^{2+}}}{m} \cdot 100\% = \frac{0,0978}{0,1936} \cdot 100 = 50,52\%$$

Способы титрования

В титриметрическом анализе различают прямое, обратное и косвенное титрование.

Прямое титрование. Прямое титрование основано на том, что к определенному объему определяемого компонента по каплям приливают из бюретки стандартный раствор реагента (титранта). Окончание реакции узнают по изменению окраски индикатора или другим способом. Зная концентрацию раствора титранта и его количество, израсходованное на реакцию с определяемым веществом, можно легко вычислить содержание вещества (формулы 7,8).

Обратное титрование. Этот прием состоит в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем стандартного раствора D , взятый в избытке. Избы-

ток не вошедшего в реакцию стандартного раствора D оттитровывают стандартным раствором B (титрантом).

$$m(A) = \frac{[(C_H \cdot V)_D - (C_H \cdot V)_B] \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot V_K}{1000 \cdot V_a} \quad (8)$$

Пример 2. При определении содержания CaO в образце мела навеску в 0,1500 г обработали 50,00 мл 0,0999 М HCl, остаток кислоты оттитровали 10,00 мл NaOH ($K=1,01$). Вычислить массовую долю CaO в образце мела.

Решение:



Из условия задачи видно, что определение CaO проводилось методом обратного титрования. Поэтому для расчета массы CaO в образце мела выбираем формулу (8):

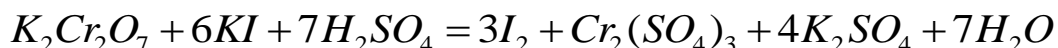
$$m(\text{CaO}) = \frac{[(c_H \cdot V)_{\text{HCl}} - (c_H \cdot V)_{\text{NaOH}}] \cdot M(\text{CaO}) \cdot f(\text{CaO})}{1000};$$

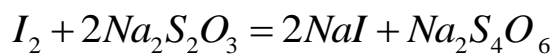
$$m(\text{CaO}) = \frac{(50 \cdot 0,0999 - 0,1 \cdot 1,01 \cdot 10) \cdot 28}{1000} \cong 0,0980 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,0980}{0,1500} \cdot 100 \cong 65,33 \%$$

Косвенное титрование. В некоторых случаях прибегают к особому приему титрования, называемому косвенным, или титрованием заместителя. Сущность его заключается в том, что к определенному объему анализируемого раствора прибавляют какой-либо вспомогательный реагент, реагирующий с определяемым компонентом с выделением эквивалентного количества нового вещества (заместителя), которое оттитровывают раствором титранта.

Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяют путем добавления к его раствору KI и H_2SO_4 . Выделившийся в результате реакции I_2 (заместитель) титруют раствором титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При этом протекают следующие реакции:





Зная количество титранта $Na_2S_2O_3$, израсходованное на реакцию с I_2 , количество которого эквивалентно количеству $K_2Cr_2O_7$, нетрудно вычислить содержание дихромата калия в анализируемом растворе:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{C_H(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000} \cdot M_3(K_2Cr_2O_7)$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Введение в хроматографию	5
1.1. Сущность хроматографии	6
1.2. Классификация хроматографических методов	7
Вопросы для самоконтроля	10
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
Вопросы для самоконтроля	14
1.4. Плоскостная хроматография	15
1.4.1. Тонкослойная хроматография	15
1.4.2. Бумажная хроматография	18
Вопросы для самоконтроля	20
1.5. Газовая хроматография	20
1.5.1. Газотвердофазная хроматография	21
1.5.2. Газожидкостная хроматография	22
1.5.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии	23
1.5.3.1. Основные узлы газового хроматографа	24
1.5.3.2. Детекторы	26
Вопросы для самоконтроля	27
1.5.4. Характеристики удерживания	28
1.5.5. Теоретические представления в газовой хроматографии	30
1.5.5.1. Теория эквивалентных теоретических тарелок	30
1.5.5.2. Кинетическая теория	31
1.5.5.3. Оценка эффективности, селективности и разделительной способности хроматографических колонок	33
Вопросы для самоконтроля	34
1.5.6. Качественный анализ	35
1.5.7. Количественный анализ	36
1.5.8. Практическое применение газовой хроматографии	38
Вопросы для самоконтроля	39
1.6. Жидкостная колоночная хроматография	40
1.6.1. Адсорбционная хроматография	41
1.6.2. Распределительная хроматография	42

1.6.3. Эксклюзионная хроматография	43
1.6.4. Особенности жидкостных хроматографов	44
Вопросы для самоконтроля	46
1.7. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	46
ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	46
Работа 1. Определение качественного состава смеси на основе характеристик удерживания	46
Работа 2. Определение количественного состава многокомпонентной смеси	50
Работа 3. Определение критериев разделения	51
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	53
Работа 1. Определение содержания в растворе нейтральных солей	53
Работа 2. Определение динамической обменной емкости катионита	55
Работа 3. Определение ионов никеля и цинка в смеси с использованием разделения их на анионите	56
ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	58
Работа 1. Разделение и обнаружение галогенидов	58
БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	61
Работа 1. Разделение железа (III) и меди (II)	61
Работа 2. Разделение смеси аминокислот	63
ГЛАВА 2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	66
2.1. Характеристики электромагнитного излучения	66
2.2. Электромагнитный спектр	67
2.3. Классификация методов спектроскопии	68
2.3.1. Атомная спектроскопия	68
2.3.2. Молекулярно-спектроскопические методы	69
Вопросы для самоконтроля	69
2.4. Атомно-эмиссионная спектроскопия	70
2.4.1. Основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии	71
2.4.2. Источники атомизации и возбуждения	72
2.4.3. Диспергирующий элемент	73
2.4.4. Регистрация спектров	74
2.4.5. Качественный анализ	75
2.4.6. Количественный анализ	76
Вопросы для самоконтроля	77
2.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия	78
2.5.1. Основные узлы приборов для ААС	78
2.5.2. Количественный анализ	79

Вопросы для самоконтроля	80
2.6. Молекулярная абсорбционная спектроскопия	80
2.6.1. Происхождение молекулярных спектров поглощения ..	81
2.6.2. Закон Бугера – Ламберта – Бера	83
2.6.3. Ограничения и условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера.....	85
2.6.4. Закон аддитивности.....	87
Вопросы для самоконтроля	87
2.7. Представление спектров поглощения	88
2.8. Типы спектров поглощения	90
2.8.1. Вращательные спектры.....	90
2.8.2. Колебательные спектры.....	90
2.8.2.1. Простые молекулы	91
2.8.2.2. Многоатомные молекулы	93
2.8.3. Электронные спектры	94
Вопросы для самоконтроля	97
2.9. Аппаратура в абсорбционной спектроскопии.....	98
2.9.1. Блок-схема прибора	98
2.9.2. Источники излучения.....	99
2.9.3. Монохроматизация излучения	99
2.9.4. Приемники излучения.....	101
Вопросы для самоконтроля	102
2.10. Применение абсорбционной спектроскопии в качественном анализе.....	102
2.10.1. Инфракрасная спектроскопия.....	102
2.10.2. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях	104
2.11. Количественный анализ методами абсорбционной спектроскопии.....	105
2.11.1. Реакции в фотометрическом анализе.....	105
2.11.2. Основные этапы количественного анализа в фотометрии.....	105
2.11.3. Метрологические характеристики метода	106
2.12. Основные методы определения концентрации одного светопоглощающего вещества	107
2.12.1. Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого соединений	107
2.12.2. Метод молярного коэффициента поглощения.....	108
2.12.3. Метод градуировочного графика	108
2.12.4. Метод добавок	109
2.12.5. Метод дифференциальной фотометрии.....	110

2.13. Определение смеси светопоглощающих веществ	112
2.14. Количественный анализ по инфракрасным спектрам	113
2.15. Другие области применения молекулярной абсорбционной спектроскопии	115
Вопросы для самоконтроля	115
2.16. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	116
Работа 1. Качественный анализ по спектрам поглощения в видимой области	116
Работа 2. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса	118
Работа 3. Определение никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей	122
Работа 4. Определение железа (II) сульфосалициловой кислотой	124
Работа 5. Определение сульфосалициловой кислоты в виде комплексов с железом (III)	127
Работа 6. Определение хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии	130
Работа 7. Определение константы диссоциации метилового оранжевого (бромкрезолового зеленого)	133
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	137
3.1. Введение в электрохимические методы анализа	137
3.1.1. Классификация электрохимических методов анализа	137
3.1.2. Основные понятия электрохимии	137
3.2. Методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку	139
3.2.1. Явления, возникающие при прохождении тока через электрохимическую ячейку. Поляризация электродов	139
Вопросы для самоконтроля	141
3.2.2. Вольтамперометрические методы анализа	141
3.2.2.1. Поляррография	141
3.2.2.2. Амперометрическое титрование	148
3.2.2.3. Метод инверсионной вольтамперометрии	151
Вопросы для самоконтроля	157
3.2.3. Электрогравиметрические методы анализа	158
Вопросы для самоконтроля	162
3.2.4. Кулонометрия	162
3.2.4.1. Кулонометрия при контролируемом потенциале электрода	163
3.2.4.2. Кулонометрическое титрование	165
Вопросы для самоконтроля	166

3.3. Потенциометрия	167
3.3.1. Индикаторные электроды в потенциометрии	168
3.3.2. Потенциометрическое титрование	174
3.3.3. Потенциометрическое определение физико-химических свойств веществ	177
Вопросы для самоконтроля	178
3.4. Кондуктометрия.....	179
Вопросы для самоконтроля	183
3.6. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	184
Работа 1. Определение железа в растворе методом амперометрического титрования	184
Работа 2. Определение марганца в растворе методом амперометрического титрования	186
Работа 3. Электрогравиметрическое определение меди в растворе.....	188
Работа 4. Определение уксусной кислоты методом потенциометрического титрования	191
Работа 5. Определение слабой многоосновной кислоты и ее константы ионизации	193
Работа 6. Определение органических оснований методом потенциометрического титрования	197
Работа 7. Определение нитратов с использованием ионселективного NO_3^- – электрода	200
ЛИТЕРАТУРА	204
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	205
Способы выражения концентрации	205
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	209
Расчеты при приготовлении растворов.....	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	211
Расчеты при определении результатов титриметрического анализа	211
Способы титрования	212
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	215

Учебное издание

ГИНДУЛЛИНА Татьяна Михайловна
ДУБОВА Надежда Михайловна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФХМА. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. Ч.2

Учебно-методическое пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор химических наук,
доцент Е.И.Короткова*

Компьютерная верстка *Т.М.Гиндуллина*

Дизайн обложки

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати . .2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. , . Уч.-изд.л. , .

Заказ . 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



634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru