

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования**

**«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»**

С. А. СОКОЛОВА, О. В. ПЕРЕГОНЧАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Курс лекций для студентов
факультета агрономии, агрохимии и экологии
и факультета технологии и товароведения
(учебное пособие)*

**ВОРОНЕЖ
2012**

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВПО «Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I»

УДК 54.07(075)

ББК 24.4я7

С 594

Рецензенты:

доцент кафедры физической химии, кандидат химических наук
Е. В. Бобринская (ВГУ),
профессор кафедры физики, доктор физико-математических наук
А. Ф. Клиньских (ВГАУ)

Соколова С. А.

С 594 Физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. А. Соколова, О. В. Перегончая. — Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012. — 157 с.

Данное учебное пособие создано на основе курса лекций по дисциплине «Физико-химические методы анализа», читаемого студентам факультета агрономии, агрохимии и экологии ВГАУ. Издание соответствует современным образовательным стандартам подготовки бакалавров в аграрных вузах и может быть использовано также для обучения студентов факультета технологии и товароведения по избранным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследования».

Изложение материала базируется на выделении из всего многообразия физико-химических методов трех основных групп: оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа.

Данное пособие может быть полезно как студентам и преподавателям, так и более широкому кругу читателей, специализирующихся в области физико-химического анализа биологических систем и объектов окружающей среды.

Табл. 9. Ил. 35. Библиогр.: 8 назв.

© Соколова С.А., Перегончая О.В., 2012

© ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012

Предисловие

Настоящее учебное пособие создано на основе курса лекций по дисциплине «Физико-химические методы анализа», читаемого студентам факультета агрономии, агрохимии и экологии ВГАУ.

Пособие составлено в соответствии с современными образовательными стандартами подготовки бакалавров в аграрных вузах и может быть использовано также для обучения студентов факультета технологии и товароведения по отдельным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследования».

Изложение материала базируется на выделении из всего многообразия физико-химических методов трех основных групп: оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа. В доступной форме изложены теоретические основы каждого метода, рассмотрены возможности использования физико-химических свойств веществ в аналитических целях, подробно представлены области практического применения физико-химических методов анализа, их достоинства и ограничения.

В конце каждой лекции приведены контрольные вопросы и задачи, составленные с привлечением информации из соответствующих разделов физики, химии, математической статистики. Выполнение данных заданий, а также тестов итогового контроля, приведенных в конце пособия, способствует установлению предметных связей, развивает навыки самостоятельной работы у студентов, позволяет построить работу таким образом, чтобы учебные задачи перерастали в курсовые и дипломные проекты.

Учебное пособие содержит не только лекционный материал, но и другие сведения, которые будут полезны как студентам и преподавателям, так и более широкому кругу читателей, специализирующихся в области физико-химического анализа биологических систем и объектов окружающей среды.

Выражаем искреннюю благодарность кандидату химических наук, доценту кафедры химии Л. Ф. Науменко, чьи советы и замечания помогли устранить отдельные недостатки пособия.

Все другие отзывы и замечания также будут приняты с благодарностью.

Авторы

*Лекция №1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ
АНАЛИЗА. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА*

Метод статистической обработки.

Обработка результатов прямых измерений

Измерение физической величины заключается в сравнении её с некоторой однородной величиной, принятой за единицу. Результат измерения представляют в виде числового значения и размерности данной величины. Различают **прямые** и **косвенные** измерения.

При прямом измерении значение физической величины непосредственно определяется с помощью измерительного прибора. Например, линейные размеры тела можно измерить с помощью линейки или микрометра, объём раствора – с помощью бюретки или мерного цилиндра, промежуток времени – с помощью часов, силу тока – с помощью амперметра, разность потенциалов – с помощью вольтметра и т. д.

При косвенном измерении значение физической величины находят с использованием прямых измерений ряда физических величин, с которыми данная величина связана известной функциональной зависимостью.

При экспериментальном определении физической величины нельзя получить её истинное значение. Для того чтобы указать, насколько полученный результат может быть близок к истинному значению, приводят ошибку (погрешность) измерения. Различают систематические, случайные и грубые ошибки (промахи).

Систематической называется ошибка, которая остаётся постоянной или изменяется по определённом закону на протяжении всей серии измерений. Систематические ошибки возникают из-за того, что условия эксперимента отличаются от условий, предполагаемых теорией, а поправку на это несоответствие не делают. К систематическим ошибкам также приводят погрешности в методике проведения эксперимента и приборные погрешности, вызванные несовершенством изготовления измерительной техники.

Случайной называется ошибка, которая изменяется в серии измерений и в равной степени может быть как положительной, так и отрицательной. Случайные ошибки вызваны влиянием случайных факторов, действие которых в процессе отдельного измерения не может быть учтено. В отсутствие систематических ошибок случайные ошибки, всегда присутствующие в эксперименте, служат причиной разброса результатов повторных измерений относительно истинного значения. Если имеется систематическая ошибка, то результаты измерений всегда будут разбросаны относительно смещённого значения.

Грубые ошибки, или *промахи*, обусловлены неверными действиями экспериментатора или неисправностью аппаратуры, при этом полученные результаты нужно отбросить и повторить измерения.

Оценка случайных погрешностей прямых измерений, распределение которых подчиняется закону Гаусса, проводится следующим образом.

1. Формируют серию измерений $\{a_1, a_2, a_3 \dots a_n\}$, a_i - численное значение измеряемой физической величины, n - число измерений.
2. Выбирают доверительную вероятность β , по таблице 1.1 находят соответствующее значение коэффициента нормированных отклонений (коэффициента Стьюдента).
3. Исключают грубые ошибки с помощью Q-критерия:

$$Q = \frac{a_1 - a_2}{a_{\max} - a_{\min}}, \text{ где } a_1 - a_2 - \text{разность между соседними}$$

измеряемыми величинами, одна из которых сомнительна.

Если рассчитанное значение Q при заданной доверительной вероятности больше табличного (таблица 1.2), сомнительная величина исключается.

Таблица 1.1.

Коэффициенты Стьюдента $t_{\beta, K}$

K	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\beta = 0.95$	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
$\beta = 0.99$	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

K - число степеней свободы. $K = n - 1$.

Таблица 1.2.

Значения Q - критерия

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$\beta = 0,95$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45
$\beta = 0,99$	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53	0,48

4. Рассчитывают:

1) среднее арифметическое значение $\bar{a}$ измеренных величин

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n};$$

2) выборочную дисперсию S^2 для ограниченного числа измерений

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n-1};$$

3) стандартное отклонение отдельного измерения

$$S = \sqrt{S^2};$$

4) стандартное отклонение от среднего арифметического

$$S_{\bar{a}} = \frac{S}{\sqrt{n}};$$

5) точность определения при выбранной доверительной вероятности $\Delta a = t_{\beta, K} S_{\bar{a}}$ или с учётом приборной погрешности измерений $\Delta a = \sqrt{(t_{\beta, K} S_{\bar{a}})^2 + S_p^2}$, где S_p - приборная погрешность, равная половине цены наименьшего деления шкалы прибора;

6) относительную ошибку прямого определения

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{\bar{a}} 100\%;$$

7) относительное стандартное отклонение

$$\Delta = \frac{S}{\bar{a}} 100\%;$$

8) доверительный интервал определяемой величины

$I_{\beta} \equiv (\bar{a} - \Delta a < a < \bar{a} + \Delta a)$, a - истинное значение измеряемой величины.

5. Результат измерений записывают в стандартной форме:

$$a = \bar{a} \pm \Delta a.$$

Для количественной оценки характера и доли тех или иных видов ошибок существуют такие метрологические характеристики как *воспроизводимость*, *точность*, *правильность* и *чувствительность*, которые имеют смысл только для данной методики.

Воспроизводимость характеризует случайное рассеяние результатов относительно истинного (среднего) значения. Иногда, в случае рассеяния результатов, полученных по данной методике в максимально близких условиях, например при параллельных определениях, когда интервал времени получения результатов соизмерим с длительностью единичного определения, используют термин «*сходимость*». Для характеристики близости результатов анализа, полученных в разных условиях (различные исполнители, аппаратура, разные периоды времени и т. д.), используют термин «*воспроизводимость*». Количественно воспроизводимость оценивают при помощи *стандартного (среднеквадратичного) отклонения* $S_{\bar{a}}$ или *дисперсии* S^2 измеряемой величины. При сравнении погрешностей различных методик часто пользуются *относительным стандартным отклонением* (в долях единицы или процентах).

При условии соблюдения закона Гаусса для распределения результатов в рассматриваемой совокупности измерений **точность** анализа отражает *доверительный интервал* Δa для условно принимаемой доверительной вероятности β (обычно $\beta=0,95$), т. е. интервал, в котором с данной вероятностью находится истинное значение определяемой величины a .

Правильность анализа характеризуется систематической погрешностью – систематическим смещением результатов от истинного значения физической величины. Оценку правильности методики осуществляют разными способами (анализ образца различными методами, межлабораторный анализ, теоретический расчет и др.).

Для характеристики **чувствительности** метода используют такие параметры как *нижняя граница определяемых содержаний* и *предел обнаружения*. Нижнюю границу определяемых содержаний можно рассчитать, зная экспериментально установленную зависимость относительного стандартного отклонения от концентрации (как концентрацию, соответствующую предельному значению Δ). Подобные оценки достаточно просты только для линейных градуировочных функций. В других случаях необходим более сложный расчет погрешностей косвенных измерений.

Потенциальные возможности определения по данной методике минимальных содержаний компонентов характеризуют **пределом обнаружения** – наименьшей концентрацией C_{min} (относительный предел обнаружения) или наименьшей массой m_{min} (абсолютный) компонента, при которой его можно обнаружить с заданной доверительной вероятностью.

Таблица 1.3.

Значения критерия F при различных числах степеней свободы

К	Число серий опытов						
	2	3	4	5	6	8	10
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91

При сопоставлении данных, полученных в различных сериях опытов с различной дисперсией, используют F -критерий (Фишера). Критерий Фишера позволяет сравнивать величины выборочных дисперсий двух рядов наблюдений. Для вычисления нужно найти отношение дисперсий двух выборок, причем так, чтобы бóльшая по величине дисперсия находилась бы в числителе, а мёньшая – в знаменателе:

$$F = \frac{S_I^2}{S_{II}^2}.$$

Если рассчитанная величина F не превышает табличной, то обе серии опытов можно отнести к одной совокупности, т. е. полученные данные можно объединить.

Приближённые вычисления

Численные значения физической величины принято записывать в стандартной форме: $a \cdot 10^n$, где $1 < a < 10$ включает все значащие цифры. *Значащими цифрами приближённого числа называют все его цифры и нули, записанные явно в конце десятичной дроби. Нули, записанные в начале числа, значащими не являются.* Например, число 0,007350 в стандартном виде записывается как $7,350 \cdot 10^{-3}$.

Результат вычисления, полученный путем арифметических действий, должен содержать столько значащих цифр, сколько их имеет число с наименьшим количеством значащих цифр.

Погрешность измерений необходимо округлить до двух значащих цифр, если первая из них 1, и до одной – во всех остальных случаях. При записи в стандартной форме необходимо указать все цифры вплоть до десятичного разряда, использованного для записи погрешности. Например, при расчёте получены следующие результаты: $\bar{a} = 6,3$; $\Delta a = 0,156$. Стандартная форма записи результата: $6,30 \pm 0,16$.

Классификация методов анализа

Методы аналитической химии делятся на три большие группы:

1. Химические методы анализа.

2. Физические методы анализа.

3. Физико-химические методы анализа.

Химические методы анализа основаны на химических реакциях определяемого компонента с реагентом (нейтрализация, комплексообразование, осаждение и т.д.). Классическими химическими методами анализа являются **гравиметрия** и **титриметрия**. Данные методы были подробно рассмотрены при изучении дисциплины: «Аналитическая химия» (II семестр).

В настоящее время для анализа объектов окружающей среды в полевых условиях (при отсутствии возможностей химической лаборатории) большое распространение получили **химические тест-методы**. Общий принцип их работы – использование аналитических реакций и реагентов в условиях и формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого и легко измеряемого эффекта (например, интенсивность окраски бумаги или длина окрашенной части трубки). Реагенты и различные добавки используют в виде заранее приготовленных растворов (в ампулах или капельницах) или иммобилизованными на твердом носителе – бумаге, силикагеле, пенополиуретане и т. д. В качестве средств тест-методов химического анализа могут быть использованы индикаторные бумаги, порошки, трубки, таблетки и др. С помощью химических тест-методов можно решить следующие задачи качественного и количественного анализа.

1. Обнаружение метана в угольных шахтах.
2. Обнаружение утечек природного газа из газопроводов.
3. Определение угарного газа и углеводородов в автомобильных выхлопах.
4. Быстрый анализ почв (рН, азот, фосфор, калий).
5. Контроль пищевых продуктов на рынках.
6. Оперативный анализ воды, в том числе питьевой, непосредственно потребителем.
7. Анализ воздуха в рабочей зоне и на улицах.
8. Контроль содержания озона в стратосфере.
9. Обнаружение боевых отравляющих веществ.
10. Обнаружение жидкого ракетного топлива в почве в местах падения первых ступеней ракет и в местах аварий.
11. Обнаружение взрывчатых веществ.
12. Обнаружение алкоголя в выдыхаемом воздухе водителей.

13. Экспресс-контроль технологических процессов.

Физические методы анализа основаны на измерении физического свойства (интенсивность излучения, коэффициент преломления света, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, свойства радиоактивного излучения и др.), непосредственно зависящего от природы атомов и их концентрации в веществе. Химические реакции при этом либо не протекают, либо имеют второстепенное значение.

Физико-химические методы анализа основаны на определении изменения физических свойств системы, происходящих в результате химических и электрохимических реакций. Интенсивность измеряемого физического сигнала зависит от концентрации определённого компонента.

Различают прямые и косвенные физико-химические методы. В прямых методах измеряемое свойство (аналитический сигнал) зависит от концентрации определённого компонента непосредственно.

В косвенных методах изменение свойства системы используется для определения момента завершения реакции между определённым веществом и реагентом (нахождение конечной точки титрования).

Аналитическим сигналом является физическая величина, функционально связанная с составом и концентрацией раствора. *Уравнением связи* называется физическая закономерность, математически устанавливающая связь измеряемой величины с составом и концентрацией раствора.

Четкую границу между физико-химическими и физическими методами не всегда можно провести, поэтому их объединяют под общим названием – **инструментальные методы анализа**, так как для измерения сигналов используются специальные приборы.

Классификация физико-химических методов анализа

1. Оптические методы анализа.
2. Электрохимические методы анализа.
3. Хроматографические методы анализа.

Оптические методы основаны на использовании явления взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Данное взаимодействие приводит к переходам между различными энергетическими уровнями, регистрируемым инструментально в процессах поглощения, отражения или рассеяния излучения. Основными среди них являются следующие методы:

1. **Эмиссионный спектральный анализ** основан на изучении спектров испускания. Разновидностью этого метода является **фотометрия пламени**, основанная на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемых нагреванием вещества в пламени.

2. **Абсорбционный спектральный анализ** основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ. Если происходит поглощение излучения атомами, то абсорбция называется *атомной*, а если молекулами – то *молекулярной*. Различают несколько видов абсорбционного спектрального анализа.

Спектрофотометрия учитывает поглощение анализируемым веществом монохроматического излучения в широком диапазоне длин волн (видимый, ультрафиолетовый, инфракрасный).

Фотометрический метод основан на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 380 до 750 нм.

Турбидиметрический анализ, изучает поглощение света взвешенными веществами.

Спектроскопия – чувствительный метод определения более 60 элементов, который применяют для анализа многочисленных объектов, включая биологические среды, вещества растительного происхождения, цементы, стекла, природные и сточные воды.

3. **Нефелометрический анализ** основан на регистрации интенсивности рассеянного светового потока взвешенными веществами.

4. **Люминесцентная спектроскопия** изучает свечение исследуемого объекта, возникающее под действием электромагнитного облучения.

5. **Поляриметрический метод** анализа основан на зависимости величины угла вращения плоскости поляризации света от концентрации оптически активного вещества в растворе.

6. **Рефрактометрический анализ** основан на измерении коэффициента преломления света растворами.

В основе электрохимических методов анализа лежит определение концентрации веществ по значению различных электрохимических параметров:

1. **Потенциометрический анализ** основан на зависимости величины потенциала электрода от состава раствора.
2. **Полярографический анализ** основан на зависимости силы тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от приложенного к электроду потенциала.
3. **Кондуктометрический анализ** основан на зависимости электрической проводимости раствора от концентрации ионов в растворе.
4. **Электрогравиметрический анализ** позволяет по массе выделенного на электроде вещества в процессе электролиза раствора определить его концентрацию.
5. **Кулонометрический анализ** основан на зависимости количества электричества, затраченного на реакцию от концентрации определяемого вещества.

Хроматографические методы анализа можно определить как методы разделения, обнаружения и определения веществ, основанные на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Хроматография – наиболее распространённый, надёжный и универсальный приём разделения самых разнообразных смесей. Поскольку хроматографические процессы зависят также от природы и концентрации веществ, хроматография является важным методом их идентификации и определения. Среди всего многообразия существующих сейчас хроматографических методов можно выделить следующие.

1. **Ионообменная хроматография** – разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.
2. **Адсорбционно-жидкостная хроматография** – разделение жидких веществ вследствие различной адсорбируемости их на сорбенте.
3. **Газоадсорбционная хроматография** – разделение смеси газов на твердом сорбенте.
4. **Газожидкостная хроматография** – разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в

жидкости или различной устойчивости образующихся комплексов.

5. Распределительная хроматография – разделение веществ, основанное на различии их распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна.

6. Осадочная хроматография – разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определенном порядке, обусловленном их растворимостью.

7. Редокс-хроматография – разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в хроматографической колонке.

8. Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений, образующихся в колонке.

Инструментальные методы анализа имеют ряд особенностей, отличающих их от классических методов химического анализа – гравиметрического и титриметрического. Практически все физические и физико-химические методы применяют исследования, базирующиеся на предварительно изученной (установленной) зависимости «состав – свойства». Поэтому первым этапом разработки и применения любого физико-химического метода является установление зависимости между составом исследуемой пробы и ее свойством, выраженной либо в виде математической формулы, либо в виде графика.

Другой особенностью данных методов является то, что показатели, характеризующие свойства вещества или системы, не зависят от объема вещества (так потенциал электрода не зависит от объема раствора, в который он погружён и т.д.).

Большим преимуществом инструментальных методов анализа является то, что во многих случаях они позволяют изучить состав, строение и свойства объектов исследования, не производя с ними никаких сложных химических операций. В большинстве случаев проведение физико-химических методов анализа требует немного времени – это экспрессные методы. Вместе с этим, большая часть методов обладает высокой чувствительностью, точностью и избирательностью.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое измерение? В каком виде необходимо представлять результаты измерений?
2. Следующие физические величины выразите в основных единицах СИ, используя запись чисел в стандартной форме: 12 ммоль; 5,1 кВ; 13,8 мкА; 2 мин.
3. Найдите сумму приближённых чисел $6,7 \cdot 10^3$ и 525,7, запишите ответ в стандартной форме.
4. Какие виды ошибок (погрешностей) существуют?
5. Проведите математическую обработку результатов прямых измерений физической величины a при доверительной вероятности $\beta = 0,95$ и приборной ошибке $S_p = 0,5$, если получена следующая серия измерений: 9,9; 10,2; 10,4; 9,8.
6. Студент-агрохимик выполнял лабораторную работу по определению жёсткости водопроводной воды методом комплексометрического титрования. Он провел 10 измерений и получил следующие значения объема титранта в мл: 5,27; 5,30; 5,26; 5,22; 5,27; 5,41; 5,26; 5,25; 5,23; 5,26. Проведите полную математическую обработку результатов анализа ($\beta=0,99$).
7. Какие физические свойства используют при физико-химических методах анализа?
8. В чём заключаются преимущества физико-химических методов анализа по сравнению с классическими химическими методами?
9. Приведите классификацию методов аналитической химии.
10. Приведите классификацию физико-химических методов анализа.
11. Что такое инструментальные методы анализа?

Лекция №2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Характеристика оптических методов анализа

Атомы и молекулы могут быть переведены в возбуждённое состояние путём поглощения электромагнитного излучения различной частоты, в результате сильного нагревания, посредством химических реакций, электронного удара и т.д. Таким образом, при возбуждении атомов или молекул происходит *поглощение* энергии, что приводит к переходу их на более высокий энергетический уровень с более низкого.

При обратном переходе атомов или молекул из более высокого энергетического состояния в более низкое часть поглощённой энергии *излучается* в виде света. Данное явление называют *испусканием* света.

Явления поглощения или испускания света лежат в основе большого количества **спектральных** методов анализа, играющих большую роль во всем многообразии оптических методов. *Электромагнитный спектр* вещества представляет собой функциональную зависимость измеряемой оптической характеристики (например, *светопропускания* T или *оптической плотности* D) от длины волны λ (или частоты ν)¹ электромагнитного излучения.

Анализируя электромагнитный спектр вещества, можно выделить наиболее характерные для данного соединения или вида атомов длины волн – *спектральные линии* (полосы поглощения или испускания). Наличие в спектре образца характерных спектральных линий свидетельствует о присутствии определённого компонента в пробе, а интенсивность полосы – о его количественном содержании. Спектральные методы анализа, основанные на изучении спектров поглощения веществ, назы-

¹ Частота электромагнитного излучения в отличие от длины волны не зависит от среды, в которой распространяется свет. Зрительные ощущения у человека вызывают электромагнитные волны с частотой от 400 до 800 ТГц - видимое излучение (1 ТГц=10¹²Гц). Инфракрасное (ИК) излучение имеет диапазон частот от 0,3 до 400 ТГц, а ультрафиолетовое (УФ) – от 800 до 3 000 ТГц. Однако большинство приборов оптического анализа традиционно для характеристики электромагнитных волн использует величины λ .

ваются **абсорбционными**. Методы, основанные на изучении спектров испускания – **эмиссионными**.

Таблица 2.1.

Оптические методы анализа

Метод анализа	Измеряемый параметр системы	Уравнение связи
1. Абсорбционная спектроскопия: 1) <i>фотокolorиметрия</i> – метод, основанный на способности окрашенных веществ поглощать световой поток в видимой части спектра (375÷760 нм). <i>Область применения:</i> определение содержания окрашенных соединений (молекул, ионов) в прозрачных растворах	<i>T</i> – светопропускание; <i>D</i> – оптическая плотность	$T_{\%} = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$
2) <i>спектрофотометрия</i> – метод, основанный на способности веществ поглощать монохроматический световой поток в УФ диапазоне (100÷ 375 нм), видимой и ИК части спектра (760÷1000 нм). <i>Область применения:</i> обнаружение и определение содержания молекул, ионов, функциональных групп в растворимых объектах	<i>T</i> – светопропускание; <i>D</i> – оптическая плотность	$T_{\%} = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$
3) <i>турбидиметрический анализ</i> , метод, основанный на способности суспензий поглощать световой поток в УФ диапазоне и видимой части спектра. <i>Область применения:</i> определение хлоридов и сульфатов в различных природных объектах	<i>T</i> – светопропускание; <i>D</i> – оптическая плотность	$T_{\%} = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \lg \frac{I_0}{I_t} = k'bc$

Продолжение таблицы 2.1.

4) атомно-абсорбционный анализ основан на способности атомов поглощать излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода атома из основного в возбуждённое состояние. <i>Область применения:</i> обнаружение и определение небольших содержаний элементов <i>Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Hg, Cd, Bi, Ni и др.</i>	<i>T</i> – светопропускание; <i>D</i> – оптическая плотность (абсорбционность)	$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$ $D = k \cdot b \cdot c$
2. Эмиссионная спектроскопия: фотометрия пламени основана на способности атомов испускать излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода атома из возбуждённого в основное состояние. <i>Область применения:</i> обнаружение и определение содержания щелочных и щелочноземельных металлов (<i>Li, K, Na, Ca, Sr, Ba</i>).	<i>T</i> – светопропускание	$I = a \cdot c$ $T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$
3. Люминесцентный анализ основан на регистрации спектров излучения (свечения) при переходе молекул из возбуждённого состояния в основное. <i>Область применения:</i> определение содержания микрокомпонентов (металлы и органические вещества)	<i>T</i> – светопропускание	$I_{\text{fl}} = k \cdot c$ $T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$
4. Рефрактометрия – метод анализа, основанный на способности прозрачных растворов преломлять световой поток. <i>Область применения:</i> определение содержания <i>ароматических углеводов, фруктозы, глюкозы, сахарозы, жиров</i> в растворах	<i>n</i> – показатель преломления	$n = n_0 + k\omega$

Продолжение таблицы 2.1.

5. Поляриметрия – метод анализа, основанный на способности оптически активных веществ поворачивать плоскость колебаний поляризованного света.	β – угол вращения плоскости поляризации луча света	$\beta = \frac{\alpha \cdot l \cdot c}{1000}$
<i>Область применения:</i> определение содержания оптически активных веществ (сахара, антибиотики, гликозиды, алкалоиды и др.)		
6. Нефелометрический анализ метод анализа, основанный на измерении интенсивности рэлеевского рассеяния света суспензиями	I_r – интенсивность рассеянного света	$I_r = I_0 k'' c$
<i>Область применения:</i> определение хлоридов и сульфатов в различных природных объектах		

Другая группа оптических методов не связана с получением электромагнитных спектров и основана на измерении различных оптических величин (показателя преломления света, угла вращения плоскополяризованного света и других), функционально связанных с содержанием определяемого компонента в анализируемом объекте.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Теоретические основы фотометрии

Основной закон светопоглощения

Фотометрический анализ (фотометрия) базируется на законе Бугера-Ламберта-Бера, который называют также **основным законом светопоглощения**.

Пусть через кювету с окрашенным раствором проходит излучение, соответствующее видимой части спектра.

I_0 – интенсивность светового потока, падающего на кювету с раствором.

I_k – интенсивность отражённого светового потока.

I_a – интенсивность поглощённого потока молекулами растворен-

ного вещества

$I_{a'}$ – интенсивность поглощённого потока молекулами растворителя.

I_r – интенсивность рассеянного потока частицами (если есть мутность, взвеси).

I_t – интенсивность проходящего через кювету с анализируемым раствором светового потока.

$I_o = I_k + I_a + I_{a'} + I_r + I_t$ (для раствора, содержащего твердые частицы).

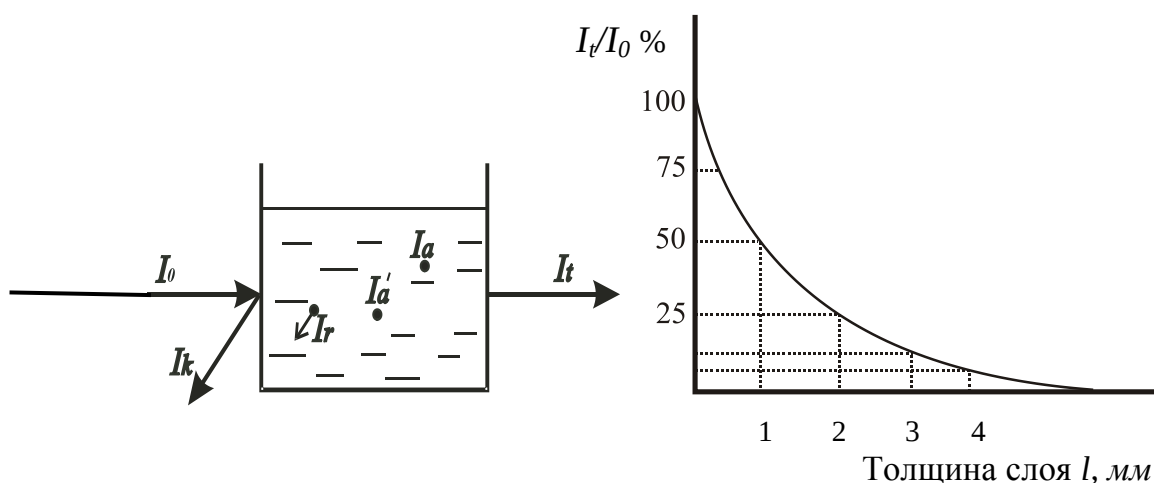


Рис. 2.1. Иллюстрация к основному закону светопоглощения.
Зависимость относительной интенсивности проходящего светового потока от толщины поглощающего слоя

Для прозрачного раствора $I_r = 0$. При работе с одним растворителем $I_{a'} = \text{const}$, растворитель подбирают так, чтобы его поглощение было минимальным или им можно было пренебречь. При одной и той же кювете величиной I_k также можно пренебречь. Поэтому

$$I_o = I_a + I_t.$$

Непосредственно можно измерить интенсивность падающего и проходящего световых потоков, а интенсивность поглощённого потока рассчитывается по разности I_o и I_t . Пусть каждый последующий слой раствора по толщине равен предыдущему, каждый слой поглощает 50% падающего светового потока, тогда интенсивность проходящего через слой раствора светового потока будет экспоненциально зависеть от толщины раствора, как показано на рисунке 2.1.

В 1729 г. П. Бугером, а затем в 1760 г. И. Ламбертом был

сформулирован закон, согласно которому:

Слой вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях всегда поглощает одну и ту же часть светового потока.

Математически эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-k'l},$$

или в более удобной для расчетов форме

$$I_t = I_0 10^{-kl},$$

где I_t – интенсивность проходящего светового потока; I_0 – интенсивность падающего светового потока; $k(k')$ – коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным веществом и зависящий от свойств данного вещества; l – толщина слоя.

Закон имеет два следствия:

1. Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора к интенсивности падающего не зависит от абсолютной интенсивности падающего потока.
2. Если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через раствор, уменьшается в геометрической прогрессии.

Предположим, что интенсивность светового потока при прохождении через раствор уменьшается в 10 раз. Тогда

$$I_t / I_0 = 1/10; 1/10 = 10^{-kl}; k \cdot l = 1; k = 1/l,$$

т.е. коэффициент поглощения равен обратному значению толщины раствора, ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз. Коэффициент k зависит лишь от природы растворённого вещества и длины волны падающего света, следовательно, закон Бугера-Ламберта справедлив только для *монохроматического* светового потока, характеризующегося определённой частотой или длиной волны.

В 1852 г. Бер установил, что ***коэффициент поглощения k прямо пропорционален молярной концентрации поглощающего вещества в растворе:***

$$k = \varepsilon \cdot c,$$

где c – молярная концентрация поглощающего вещества в рас-

творе, ε - молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от длины волны падающего света, природы растворённого вещества, температуры, но не зависящий от c .

Объединяя уравнения Бугера-Ламберта и Бера, получаем:

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon c l},$$

где c - концентрация, моль/л, l - толщина, см

Логарифмируя выражение, получаем:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

где **D - оптическая плотность раствора**. Таким образом, закон Бугера-Ламберта-Бера гласит: **оптическая плотность раствора прямо пропорциональна молярной концентрации растворённого вещества**.

Отношение $I_t / I_0 = T$ есть величина, обратная оптической плотности, которая называется **светопропусканием**.

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

Величина пропускания T изменяется от 0 до 1 (или от 0% до 100%), а величина D – от 0,1 до 1,0 (теоретически она меняется от 0 до ∞).

Между оптической плотностью и светопропусканием существует связь

$$D = -\lg T.$$

Большое значение в фотометрии имеет *закон аддитивности оптических плотностей*. Если основной закон светопоглощения света строго выполняется, то оптическая плотность смеси $D_{см}$ нескольких веществ в растворе при заданной длине волны λ складывается из оптических плотностей каждого компонента смеси:

$$D_{см} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n,$$

где $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ – оптические плотности компонентов.

Однако для этого необходимо, чтобы отсутствовало какое-либо взаимодействие между отдельными компонентами

смеси, в результате которого возможно изменение их индивидуальных поглощающих свойств.

Фотоэлектроколориметрия

Фотоэлектроколориметрия – один из методов фотометрического анализа, в котором определяемый компонент при помощи реактива переводят в растворимое окрашенное соединение и измеряют светопоглощение (оптическую плотность) полученного раствора фотоэлектроколориметром. Величина поглощения света находится в прямой зависимости от концентрации компонента и от толщины слоя раствора в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot c.$$

Фотоэлектроколориметрия – наиболее распространённый метод, применяемый при анализе окрашенных растворов в видимом диапазоне спектра (375÷760 нм). Фотоэлектроколориметры (ФЭК) обладают достаточно ограниченным набором широкополосных (20 нм и больше) стеклянных светофильтров Враттена, способных пропускать лишь определенные области спектра видимой и ближней ультрафиолетовой его части и не дающих строго монохроматических излучений. Таким образом, монохроматизация света в ФЭК не является строгой.

Принципы работы фотоэлектроколориметра

Фотоэлектроколориметры предназначены для измерения оптической плотности и светопропускания окрашенных растворов. В процессе измерения оценивают различие интенсивностей световых потоков, выходящих из раствора сравнения, или нулевого раствора (содержащего все компоненты, кроме определяемого) и исследуемого окрашенного раствора. В фотоэлектроколориметрах луч света от лампы накаливания проходит через светофильтр и попадает в кюветное отделение (рисунок 2.2). Далее монохроматизированный луч проходит через кювету с исследуемым раствором и падает на фотоэлемент. Интенсивность выходящего потока после светопоглощения окрашенным раствором определяется с помощью фотоэлемента, преобразующе-

го световую энергию в электрическую (явление фотоэффекта). Согласно закону А. Г. Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности освещения фотоэлемента:

$$i = kI,$$

где i – фототок, k – коэффициент пропорциональности, I – интенсивность света. Возникающий ток регистрируется чувствительным микроамперметром (гальванометром) и отражается на шкале, калиброванной в единицах светопропускания от 0 до 100% и величинах оптической плотности от 0 до ∞ .

Измеряя величину оптической плотности исследуемых окрашенных растворов D при фиксированных толщине раствора l и длине волны λ , определяют концентрацию вещества в растворе.

Измерению оптической плотности растворов всегда предшествует выбор оптимальных условий определения, а именно, выбор светофильтра и кюветы.

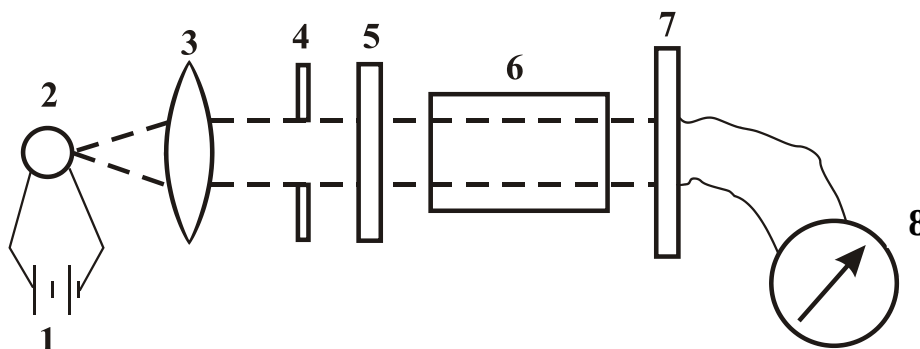


Рис. 2.2. Схема фотоколориметра прямого действия:

- 1- источник тока; 2- лампа накаливания; 3 - конденсорная линза;
4 - диафрагма; 5 - светофильтр; 6 - кювета с раствором;
7 - фотоэлемент; 8 - гальванометр

Подбор светофильтра. Светофильтры - это устройства, способные пропускать лишь определённые области спектра. Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависят от выбранного интервала длин волн поглощаемого света. Чем больше степень поглощения света данной длины волны, тем чувствительнее и точнее будет проведён анализ. Следовательно, измерение оптической плотности раствора необходимо производить в области спектра, для которой наблюдается максимальное поглощение света исследуемым раствором.

Для нахождения этой области снимают спектральную характеристику.

Снятие спектральной характеристики раствора заключается в определении зависимости оптической плотности раствора D от длины волны светофильтров λ (рис. 2.3). Для определения выбирают светофильтр, пропускающий свет с длиной волны λ_x , которому соответствует максимальное светопоглощение раствора D_{max} (рис. 2.3).

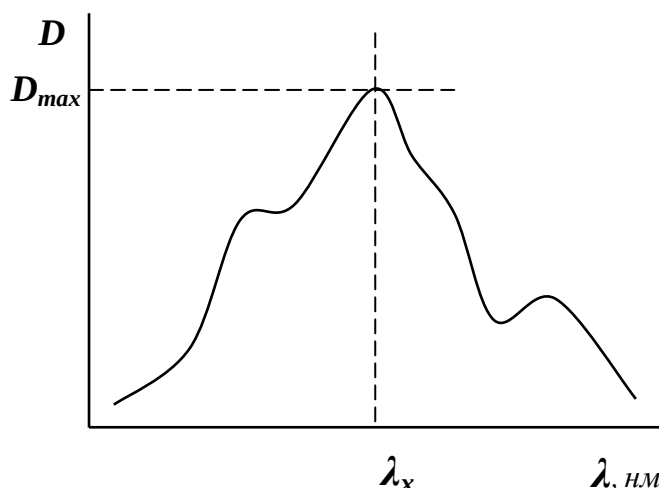


Рис. 2.3. Спектральная характеристика раствора:

λ_x — длина волны светофильтра, соответствующего максимальному светопоглощению раствора D_{max}

Подбор кюветы. Измерение оптической плотности исследуемого раствора относительно раствора сравнения проводят в двух кюветах. Кюветы, прилагающиеся к прибору, изготовлены из кварцевого стекла и имеют разное расстояние между рабочими гранями (рабочую длину).

Предварительный выбор кювет производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора: чем интенсивнее окраска раствора, тем меньше должна быть рабочая длина кюветы. Теоретические расчеты показывают, что ошибка при определении концентрации исследуемого вещества минимальна, если оптическая плотность раствора равна 0,44. Наилучшие результаты получаются при измерении оптической плотности в интервале от 0,2 до 1,0. При выборе кюветы используют калибровочный раствор средней концентрации и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей предварительно

выбранный светофильтр. Выбирают кювету, для которой значение D находится в пределах от 0,3 до 0,5. Перед тем как поставить кюветы в кюветодержатели фотоэлектроколориметра, их промокают снаружи фильтровальной бумагой. Наличие загрязнений или капель на рабочих поверхностях кювет приводит к получению неверных результатов измерений.

Методы определения концентрации веществ

1. Определение концентрации вещества с помощью градуировочного (калибровочного) графика. Сущность метода заключается в измерении оптических плотностей приготовленных стандартных окрашенных растворов и построении градуировочного графика, по которому определяют неизвестную концентрацию вещества в растворе. Градуировочный график строят в координатах «оптическая плотность D (ось ординат) – концентрация определяемого вещества в растворе c (ось абсцисс)». При условии выполнения основного закона светопоглощения градуировочный график представляет собой прямую, выходящую из начала координат (рис. 2.4). Измерив оптическую плотность анализируемого раствора D_x , по калибровочному графику находят концентрацию определяемого вещества c_x .

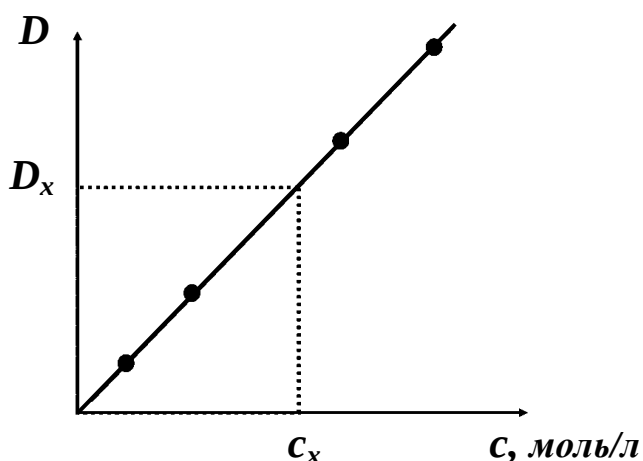


Рис. 2.4. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации определяемого вещества

2. Определение концентрации вещества методом сравнения оптических плотностей эталонного и исследуемого рас-

творов. В этом методе используют два раствора: стандартный (эталонный) с точно известной концентрацией вещества $c_{\text{ЭТ}}$ и исследуемый с концентрацией c_x . По результатам измерения вычисляют концентрацию определяемого вещества:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_{\text{ЭТ}}}{D_{\text{ЭТ}}},$$

где D_x и $D_{\text{ЭТ}}$ – оптические плотности анализируемого и эталонного растворов.

3. Определение концентрации вещества в растворе по значению молярного коэффициента поглощения. Готовят эталонный раствор исследуемого вещества определённой концентрации $c_{\text{ЭТ}}$ и измеряют значение оптической плотности $D_{\text{ЭТ}}$ этого раствора при длине волны λ . Значение ε_λ вычисляют по формуле:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{D_{\text{ЭТ}}}{l \cdot c_{\text{ЭТ}}}.$$

Определив значение оптической плотности анализируемого раствора D_x при той же длине волны, находят концентрацию раствора c_x по формуле:

$$c_x = \frac{D_x}{l \cdot \varepsilon_\lambda}.$$

4. Метод добавок основан на выполнении закона аддитивности оптических плотностей. Измеряют оптическую плотность D_x исследуемого раствора, а затем добавляют определённый объем стандартного раствора и вновь измеряют оптическую плотность D . Концентрацию исследуемого вещества c_x вычисляют по формуле:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_{\text{ЭТ}}}{(D - D_x) \frac{V}{W} + D},$$

где V – объем анализируемого раствора, W – объем стандартного раствора.

Все рассмотренные выше методы определения концентрации веществ носят общий характер и широко используются во многих физико-химических методах анализа при измерении других физических величин.

✎ Контрольные вопросы и задачи

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера, приведите его математическое выражение, перечислите области применения.
2. Что называют оптической плотностью раствора? Как называются приборы для её измерения? Какова связь оптической плотности с величиной светопропускания?
3. С какой целью используют градуировочные (калибровочные) графики? Правила их построения.
4. Каков принцип работы фотоэлектроколориметра? Каким образом в данном приборе осуществляется монохроматизация света?
5. Какие способы определения неизвестной концентрации раствора используют в фотометрии?
6. Что такое спектральная характеристика раствора? С какой целью снимают спектральную характеристику?
7. Как правильно подобрать кювету для фотоэлектроколориметрических измерений?
8. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 0,20 г определяемого иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в 200 см³ раствора, если толщина поглощающего слоя 10 мм, а молярный коэффициент светопоглощения $1,00 \cdot 10^3 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$.
9. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 0,30 г определяемого иона $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ в 200 см³ раствора,

если толщина поглощающего слоя 10 мм, а молярный коэффициент светопоглощения $9,8 \cdot 10^3$ л/см·моль.

10. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора, в 50 см^3 которого содержится $0,005 \text{ г } Fe^{2+}$, если $D=0,75$, а рабочая длина кюветы $l=5 \text{ мм}$.
11. Рассчитайте оптимальную длину кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора, содержащего $4 \text{ мг } [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в 50 см^3 , $\epsilon=120 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$, $D= 0,45$.

Лекция №3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектрофотометрия

Спектрофотометрия, как и фотоэлектроколориметрия, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера и объединяет методы измерения светопоглощения (оптической плотности) растворами монохроматических излучений в видимой ($\lambda=375\div760$ нм), инфракрасной ($\lambda=760\div1000$ нм) и ультрафиолетовой ($\lambda=100\div375$ нм) областях спектра. Спектрофотометрия также относится к методам молекулярного абсорбционного анализа. Для измерения оптической плотности и светопропускания используют спектрофотометр, где с целью монохроматизации света применяют дифракционные решётки или призмы. Интенсивность светового потока регистрируется с помощью фотоэлементов. На рис. 3.1 показана принципиальная схема спектрофотометра.

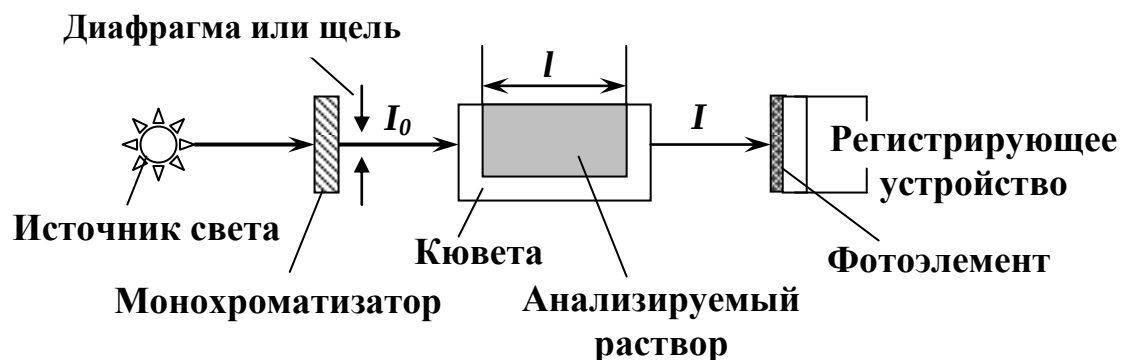


Рис. 3.1. Принципиальная схема спектрофотометра:

I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего через раствор светового потока, l – толщина слоя раствора

Уменьшение интенсивности светового потока отражается на величине D и прямо пропорционально концентрации вещества в растворе (основной закон светопоглощения). Концентрацию растворённого вещества можно находить вышеупомянутыми методами (см. лекцию 2).

Спектрофотометры в отличие от фотоэлектроколориметров имеют более совершенную систему монохроматизации (дифракционные решётки или призмы), что значительно увеличивает

точность измерения, и позволяют проводить анализ как в ультрафиолетовом, так и в инфракрасном диапазоне спектра.

Данные преимущества расширяют область применения спектрофотометрического анализа, объектами которого являются прозрачные окрашенные растворы, поэтому анализируемое вещество предварительно переводят в растворённое состояние. Для придания раствору окраски чаще всего используют реакции комплексообразования. Минимальное значение определяемых концентраций составляет 10^{-7} моль/л (в большинстве случаев определяют 10^{-6} - 10^{-4} моль/л, или 0,1 мкг/мл). Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

Принципы работы спектрофотометра СФ-26

Спектрофотометр СФ-26 относится к нерегистрирующим приборам, имеет кварцевую оптику, дейтериевую лампу и лампу накаливания в качестве источников излучения, а также два фотозлемента для регистрации светового луча, прошедшего через раствор: сурьмяно-цезиевый для измерений в области спектра от 186 до 650 нм и кислородно-цезиевый – от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой происходит смена фотоэлементов, – 640 нм. Шкала спектрофотометра СФ-26 калибрована в процентах пропускания анализируемого образца (T) и в единицах оптической плотности (D).

В данном приборе монохроматизация света достигается путём разложения белого света кварцевой призмой. Спектрально разложенный свет вырезается узкой щелью, что значительно увеличивает степень монохроматичности потока электромагнитного излучения. Измерение светопоглощения в узком участке спектра позволяет установить более строгую пропорциональность между концентрацией определяемого компонента и оптической плотностью раствора.

Современные спектрофотометры

Современные спектрофотометры (например, марки МС 124) обеспечивают измерение спектров поглощения и пропускания, работают в диапазоне от 330 до 1100 нм, осуществляют определение концентрации, кинетические и многоволновые

измерения, предоставляя широкий выбор функций математической обработки и возможность сохранения и документирования результатов измерений при работе с компьютером. Данные приборы имеют следующие отличительные особенности:

- двойной монохроматор, обеспечивающий низкий уровень мешающего излучения и высокую точность измерений;
- современная оптическая схема, позволяющая работать с исследуемыми образцами малых размеров или микропробами;
- встроенный мощный персональный компьютер, позволяющий проводить развернутую обработку результатов измерений, архивацию данных и т.п.;
- встроенный полноцветный жидкокристаллический TFT дисплей;
- возможность подключения к прибору широкого спектра внешних устройств: манипулятор типа «мышь», клавиатура, принтер, внешний дисплей;
- непосредственное подключение к локальной компьютерной сети учреждения и к глобальной сети Интернет;
- модульная система кюветного отделения, позволяющая существенно расширять функциональные возможности спектрофотометра (например, измерять коэффициент отражения образцов, проводить поляризационные исследования и т.д.);
- измерение спектров поглощения, пропускания и отражения;
- измерение оптической плотности, коэффициента пропускания и коэффициента зеркального отражения на фиксированных длинах волн;
- измерение концентрации одноволновым методом, а также на двух и трех длинах волн, многоволновые измерения;
- кинетические измерения как на одной, так и на нескольких длинах волн;
- измерение концентрации по предварительно запрограммированным методикам;
- сохранение результатов измерений и оформление отчетов.

Область применения спектрофотометрии

Спектрофотометр является универсальным прибором для обнаружения и определения содержания молекул, ионов, функциональных групп в растворимых объектах во всех областях, ис-

пользующих фотометрические методы исследования, например, в агрохимических, экологических и природоохраных лабораториях, заводских лабораториях различных отраслей промышленности, таких как химическая, фармацевтическая, пищевая и др.

Нефелометрия и турбидиметрия

Нефелометрические и турбидиметрические методы анализа основаны на измерении интенсивности светового потока, контактирующего с суспензией (взвесью). Определяемый компонент при этом переводят в труднорастворимое соединение, образующее в растворе взвесь. Если содержание вещества находят по интенсивности рассеянного частицами взвеси света, то такой метод называется **нефелометрическим**. Метод определения содержания вещества по ослаблению светового потока суспензией называется **турбидиметрическим**.

В случае нефелометрического и турбидиметрического анализов изменяется интенсивность светового потока, но спектральная характеристика его остается практически постоянной.

Нефелометрическим и турбидиметрическим измерениям предшествует химическая реакция осаждения, к которой предъявляются следующие требования:

- 1) полученный продукт реакции должен быть практически нерастворимым в воде и образовывать взвесь;
- 2) взвесь (суспензия) должна быть стабильна в процессе измерения.

Величина интенсивности рассеянного светового потока, измеряемая в нефелометрии, изменяется согласно закону Рэлея:

$$I_r = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right],$$

где I_0 – интенсивность первоначального светового потока; n – показатель преломления среды (растворителя), n_1 – показатель преломления частиц суспензии, r – расстояние до наблюдателя, β – угол между падающим и рассеянным световым пото-

ком, N – количество частиц в данном объеме; V – объем частицы, рассеивающей свет, λ – длина волны падающего света.

В нефелометрии величины n , n_1 , r , β остаются постоянными и уравнение Рэлея упрощается:

$$I_r = I_0 k \frac{NV^2}{\lambda^4},$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Если взвесь монодисперсна ($V=\text{const}$) и измерения проводятся при одной и той же длине волны ($\lambda=\text{const}$), то рассеяние света пропорционально числу частиц во взвеси, т.е. концентрации взвеси C :

$$I_r = I_0 k' N \text{ или } I_r = I_0 k'' C.$$

Если взять два раствора с частицами одинаковой формы и размеров, то:

$$I_{r1} = I_0 k'' c_1,$$

$$I_{r2} = I_0 k'' c_2,$$

$$\frac{I_{r1}}{I_{r2}} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Эти уравнения лежат в основе нефелометрических измерений, которые проводят относительно стандартных растворов чаще всего методом сравнения. Интенсивность рассеянного света обычно измеряют в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка света. Так как $I_r \propto 1/\lambda^4$, то при освещении белым светом, вследствие преимущественного рассеяния коротких волн, рассеянный свет кажется голубым, а проходящий – красноватым (эффект Рэлея). Прибор для данного метода анализа называется *нефелометром*.

В основе турбидиметрического метода анализа лежит следующее уравнение:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = k \frac{cbd^3}{d^4 + \alpha \lambda^4},$$

где I_0, I_t – интенсивность световых потоков падающих на раствор

и прошедшего через него соответственно; c – молярная концентрация поглощающих частиц в растворе; b – толщина поглощающего слоя раствора; d – средний диаметр поглощающих частиц; k , α – константы, зависящие от метода измерения и природы суспензии; λ – длина волны падающего света.

Величины k , d , α , λ , – постоянные и их можно заменить постоянной k' , в результате получим:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = k'bc,$$

где k' – молярный коэффициент мутности раствора.

Это уравнение аналогично уравнению Бугера-Ламберта-Бера. Определения ведут с помощью прибора *турбидиметра*, а также с помощью фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

Условия определений. Приведенные уравнения справедливы для очень разбавленных суспензий (не более 100 мг/л). Следовательно, чувствительность их велика. Однако методы применяются не широко, так как трудно получить стабильные во времени взвеси с одинаковым размером частиц.

Для успешной работы необходимо добиться ничтожной растворимости взвесей, их устойчивости во времени и стандартизации процесса получения суспензий, т.е. поддержание постоянными следующих параметров: концентрации ионов и температуры раствора, времени получения максимальной муты, присутствия посторонних электролитов и неэлектролитов и других факторов.

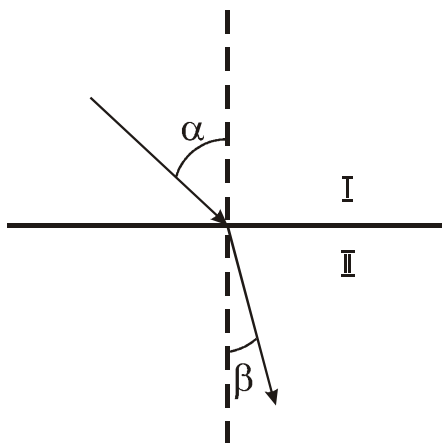
Ввиду сложности воспроизведения постоянных условий описанные методы применяются в тех случаях, когда нельзя применять другие методы (например, определение хлоридов и сульфатов). Для нахождения концентрации обычно применяют метод построения калибровочного графика.

Рефрактометрический метод анализа.

Теоретические основы метода

Световые электромагнитные колебания обладают способностью распространяться вдоль прямых линий. В различных

средах электромагнитные волны передаются с разной скоростью. Поэтому при переходе луча света из одной прозрачной среды в другую направление его распространения меняется (рис.3.2.). Это явление называется **преломлением**, или **рефракцией**.



*Рис. 3.2. Преломление луча света на границе воздух – вода:
 α - угол падения; β - угол преломления; I- менее оптически плотная среда; II - более оптически плотная среда*

Среда считается оптически более плотной, если скорость распространения света в ней меньше. При переходе луча из среды менее оптически плотной в среду более оптически плотную угол падения больше угла преломления. Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется **относительным показателем преломления** второй среды относительно первой:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Метод, основанный на определении концентрации веществ по показателю преломления, называется **рефрактометрическим**.

Если луч падает из воздуха, то n – показатель преломления данной среды по отношению к воздуху. Обычно показатель преломления твердых и жидких тел определяют по отношению к воздуху и называют просто «показатель преломления».

Если свет переходит из вакуума в данную среду, то показатель преломления называется абсолютным и обозначается N .

Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю преломления.

В физическом смысле относительный показатель преломления равен отношению скорости света в данной среде к скорости света в той среде, в которой он распространяется после преломления.

Показатель преломления зависит от природы вещества, длины волны света, температуры. Для длины волны 589 нм (желтая спектральная линия) и температуры 20°C его значение можно найти в специальных таблицах.

Приборы, используемые для определения показателя преломления веществ, называют **рефрактометрами**. Чаще всего определение проводится при дневном свете или с помощью лампы накаливания. Приборы снабжаются компенсаторами дисперсии, которые компенсируют разложение белого света призмой и посылают световой поток в направлении жёлтого луча. Такой показатель преломления совпадает с показателем преломления, измеренным в жёлтом свете.

Измерение показателя преломления на границе воздух – жидкость технически неудобно. Поэтому в рефрактометрах обычно измеряют углы падения и преломления света на границе жидкость – стекло, пользуясь так называемым **методом предельного угла**, сущность которого заключается в следующем. Если луч света из среды с бóльшим показателем преломления по отношению к воздуху (n_1) попадает в среду с мёньшим показателем преломления (n_2), зависимость между ними можно выразить в виде уравнения:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta = \text{const.}$$

С увеличением угла падения постепенно увеличивается угол преломления и наступает момент, когда угол преломления достигает 90° и луч света уже не входит во вторую среду, а только скользит по поверхности раздела сред (см. рис. 3.3). Такое явление называют **полным внутренним отражением света**. Угол падения луча, при котором оно наблюдается, называют предельным углом (α_2). Поскольку предельному углу соответствует угол падения луча, равный 90° и $\sin \beta = 1$, уравнение

приобретает вид: $n_2 / n_1 = \sin \alpha_2$.

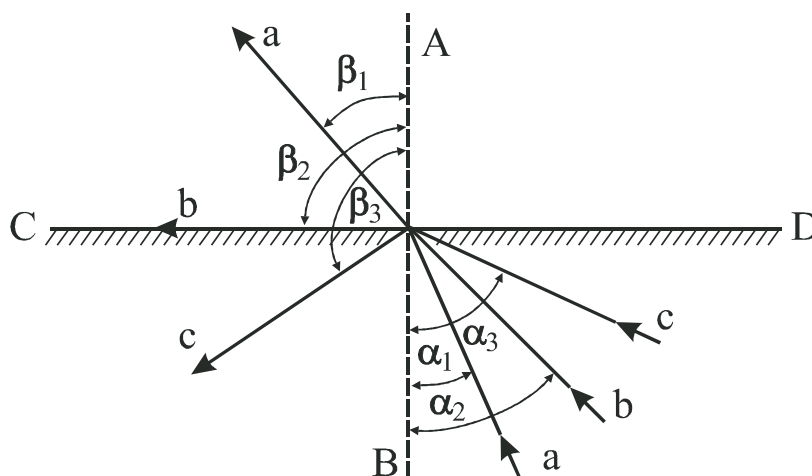


Рис. 3.3. Полное внутреннее отражение и преломление света:

a – луч света, падающий под углом α_1 в среде **B**, преломляющийся под углом β_1 и входящий в среду **A**; **b** – луч света, падающий под предельным углом α_2 и преломляющийся под углом $\beta_2 = 90^\circ$; **c** – луч света, падающий под углом α_3 , большим, чем предельный, и не входящий в среду **A**; **CD** – поверхность раздела двух сред

Зная показатель преломления одной среды n_1 и измеряя предельный угол полного внутреннего отражения α_2 , можно определить величину показателя преломления n_2 другой среды, например, раствора, анализируемого на содержание растворённого в нем вещества. Этот принцип используют в рефрактометрах многих конструкций, где средой с известным (высоким) показателем преломления служат призмы из специальных сортов стекла, на которые и наносят анализируемый раствор.

Принципы работы рефрактометра ИРФ -22

Исследуемые жидкости помещаются в зазор (около 0,1 мм) между гипотенузными гранями призм 2 и 3 (рис. 3.4). При измерении прозрачных жидких растворов, свет на границу раздела сред направляется через малый катет вспомогательной призмы 2 (измерение в проходящем свете), а в случае непрозрачных растворов освещается матовая грань измерительной призмы - её большой катет (измерение в отражённом свете). Поворотом си-

стемы призм 2 и 3 добиваются полного внутреннего отражения света на границе раствор – откидная призма. В этот момент в окуляре наблюдается деление пучка света на светлое и темное поле. При совмещении линии раздела светлого и темного полей с перекрещением нитей в поле зрения трубы по шкале непосредственно отсчитывается величина n . Компенсатор состоит из двух дисперсионных призм прямого зрения (призмы Амичи). Он позволяет вращением призм в противоположные стороны компенсировать дисперсию (разложение белого света в спектр, дающее радужность) измерительной призмы и образца и измерить величину n при использовании источника белого света. Для рефрактометра ИРФ-22 пределы измерения показателя преломления в проходящем свете составляют 1,30-1,70, в отражённом – 1,30-1,57; точность измерения $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

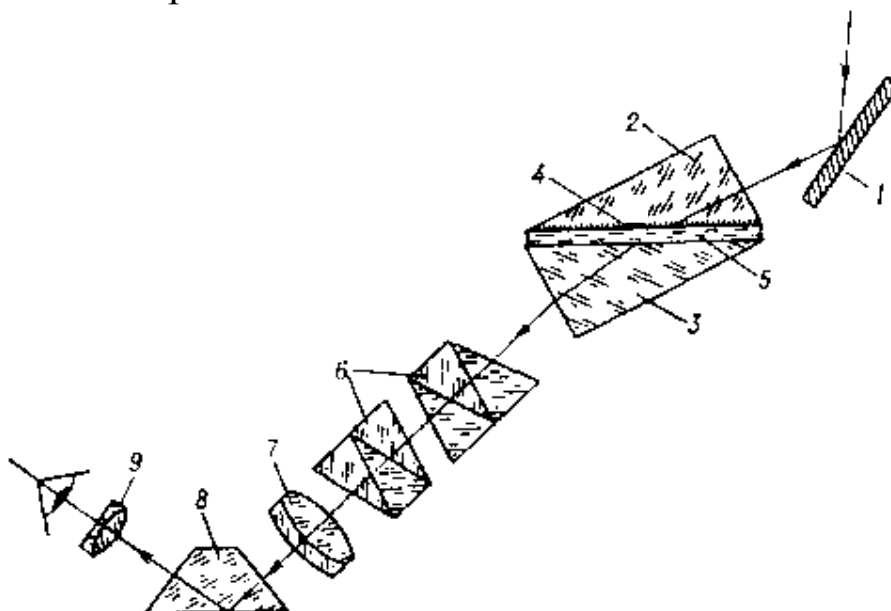


Рис. 3.4. Оптическая схема рефрактометра ИРФ-22:

- 1 – осветительное зеркало; 2 – вспомогательная откидная призма;
 3 – основная измерительная призма; 4 – матированная грань откидной призмы; 5 – исследуемая жидкость; 6 – призмы компенсатора;
 7 – объектив зрительной трубы; 8 – поворотная призма;
 9 – окуляр зрительной трубы

Показатель преломления растворов определяют с помощью рефрактометров в тех случаях, когда известна зависимость величины n от концентрации раствора:

$$n = n_0 + k\omega,$$

где n_0 – показатель преломления чистого растворителя; ω – концентрация (массовая или объемная доля растворенного вещества); k – эмпирический коэффициент.

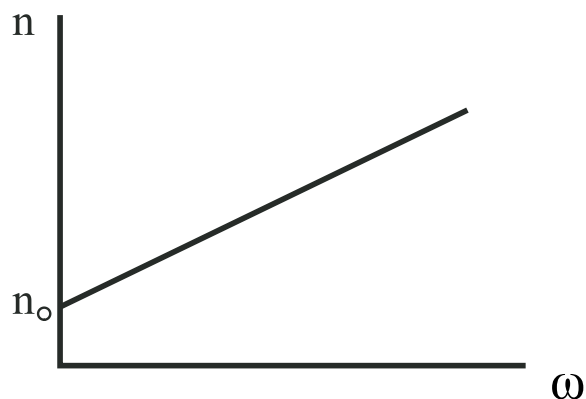


Рис. 3.5. Зависимость показателя преломления от концентрации раствора

Области применения рефрактометрии

Рефрактометрическим методом часто определяют содержание ароматических углеводов, солей в водных растворах. В агрохимической службе рефрактометрию чаще всего используют для установления содержания сахарозы в различных растворах и соках (специальные рефрактометры-сахариметры), а в теххимическом контроле – для определения количества растворимых сухих веществ в разного рода экстрактах, соках, пастах.

Рефрактометрия – это экспресс-метод анализа содержания сахаров в плодах и овощах, поступающих для переработки на фабрики и консервные заводы (виноград, яблоки и груши, свекла, арбузы, дыни, томаты, морковь). При определении качества плодов и овощей предварительно находят коэффициенты пересчета количества растворимых в воде сухих веществ на содержание сахарозы.

Рефрактометрия незаменима также при анализах жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла, в основе которых лежат измерения показателя преломления жидкостей рефрактометрами. Такие анализы отличаются простотой, удобством,

надёжностью, минимальным расходом определяемых веществ, быстротой выполнения.

✎ Контрольные вопросы и задачи

1. Спектрофотометрия. Ее отличие от фотоколориметрии. Области применения. Принцип работы спектрофотометра.
2. На каких свойствах дисперсных систем основаны методы нефелометрии и турбидиметрии? Сущность методов. Области применения.
3. Какие уравнения лежат в основе нефелометрических и турбидиметрических измерений?
4. Что такое показатель преломления света?
5. В чём заключается рефрактометрический метод анализа? Сущность метода. Области применения.
6. Где в агрохимическом анализе применяют рефрактометрию?
7. В чём сущность метода предельного угла?
8. Какова зависимость показателя преломления от массовой доли растворённого вещества?
9. Студент-агрохимик и студент-агроном определяли содержание сахарозы в образцах сахарной свеклы рефрактометрическим методом. В двух сериях параллельных измерений были получены следующие значения показателя преломления:
 - 1) 1,341; 1,342; 1,340; 1,341; 1,344 (агрохимик);
 - 2) 1,344; 1,341; 1,348; 1,344; 1,340 (агроном).Проведите полную математическую обработку результатов анализа ($\beta=0,95$) и определите, кто из студентов провел анализ с меньшей погрешностью.
10. Студент-агрохимик и студент-технолог определяли содержание этанола в водном растворе рефрактометрическим методом. В двух сериях параллельных измерений были получены следующие значения показателя преломления:
 - 1) 1,338; 1,339; 1,337; 1,338 (агрохимик).
 - 2) 1,338; 1,336; 1,335; 1,340 (технолог).Определите, кто из студентов провел анализ с меньшей погрешностью при доверительной вероятности $\beta=0,95$. Зная, что показатель преломления для стандартного раствора с объем-

ной долей спирта 20% равен 1,342, и уравнение связи имеет вид $n = n_0 + k\omega$, где n_0 - показатель преломления чистого растворителя, $n_0 = 1,333$; ω - объемная доля растворённого этанола; k - эмпирический коэффициент, рассчитайте объемную долю спирта в растворе.

*Лекция №4. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.****Поляриметрический анализ***

Свет представляет собой электромагнитные волновые колебания, распространяющиеся от источника возбуждения во все стороны вдоль прямых линий. Векторы напряженностей электрического E и магнитного H полей взаимно перпендикулярны, их колебания совершаются перпендикулярно направлению распространения волны (лучу). Поэтому для описания закономерностей поляризации света достаточно знать поведение лишь одного из векторов – вектора напряженности E электрического поля. Это обусловлено тем, что при действии света на вещество основное значение имеет электрическая составляющая поля волны, действующая на электроны в атомах вещества.

Свет со всевозможными равновероятными ориентациями вектора E (и следовательно H) называется *естественным*. Если в результате каких-либо внешних воздействий появляется преимущественное направление колебаний вектора E , возникает *частично поляризованный* свет. Свет, в котором вектор E колеблется только в одном направлении, перпендикулярном лучу, называется **плоскополяризованным**. Например, при пропускании светового потока через кристаллы турмалина или исландского шпата можно получить свет, у которого все волновые колебания расположены в одной плоскости. Данная плоскость называется *плоскостью колебаний*, а перпендикулярная к ней – *плоскостью поляризации*. При прохождении поляризованного луча света через растворы веществ, обладающих оптической активностью, плоскость волновых колебаний поворачивается на угол, называемый **углом вращения плоскости поляризации** света. Оптическая активность обусловлена строением молекулы, не имеющей центра и плоскости симметрии. К оптически активным относятся органические вещества с асимметрическими атомами углерода. Это, прежде всего, углеводы (глюкоза, сахароза, мальтоза, лактоза), гликозиды, карбоновые кислоты (винная кислота, молочная кислота), алкалоиды (морфин, никотин), белки, нуклеиновые кислоты, антибиотики.

Поляриметрический анализ основан на измерении угла вращения плоскости поляризации света, проходящего через раствор оптически активного вещества. Угол вращения плоскости поляризации луча света β (в круговых градусах) раствором в слое определённой толщины зависит от концентрации раствора. На этой зависимости основана работа **поляриметра** - прибора для измерения угла поворота плоскости поляризации:

$$\beta = \alpha \cdot c \cdot l,$$

где α - удельное вращение плоскости поляризации, характеризующее природу растворённого вещества, c – концентрация растворённого вещества в г/мл, l - толщина слоя или длина поляриметрической трубки в дм.

Принцип действия поляриметра

Для получения поляризованного света применяют поляризационные призмы, пропускающие лишь световые колебания, лежащие в одной определённой плоскости. В качестве поляризаторов света используют призму Николя (или николь), которая состоит из двух половинок исландского шпата, склеенных под углом 22° , или специальные пластинки, вырезанные из других минералов. Если свет проходит через две поляризационные призмы, расположенные одна за другой, то могут наблюдаться различные явления, зависящие от взаимного расположения этих призм. Если поляризационные призмы поставлены так, что плоскость колебаний пропускаемых лучей первой призмы совпадает с плоскостью колебаний пропускаемых лучей второй призмы, то лучи пройдут беспрепятственно через обе призмы. Если вторую поляризационную призму повернуть на 90° относительно первой, то свет потухнет, так как вторая призма его не пропустит. Таким образом, вторая поляризационная призма позволяет выяснить, в каком направлении поляризован падающий на неё свет (рис.4.1). Первая, ближайшая к источнику света призма выполняет функцию поляризатора, а вторая - анализатора.

В сахариметрах, предназначенных для измерения концентрации главным образом сахаров (отсюда название прибора), условия измерения стандартизуют ($T=20^\circ\text{C}$, длина поляримет-

рической трубки $l = 2$ дм), а шкалу измерительного прибора градуируют так, чтобы при измерении в этих стандартных условиях непосредственно отсчитывать концентрацию оптически активного вещества в %.

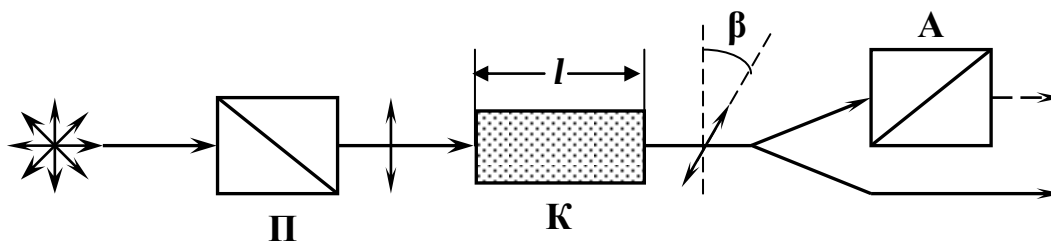


Рис. 4.1. Принципиальная схема поляриметра:

П – поляризатор, **А** – анализатор, **К** – кювета с анализируемым раствором, l – толщина кюветы, β – угол вращения плоскости поляризации света

Концентрацию сахарозы определяют по Международной сахарной шкале. 100 градусов данной шкалы (100°S) соответствуют 34,62 круговым градусам вращения плоскости поляризации света β , т.е. $1^\circ\text{S} = 0,3462$ кругового градуса. Измеряя на сахариметре β для других веществ, необходимо использовать коэффициент пересчета k , учитывающий их удельный угол вращения плоскости поляризации света α . Стандартные условия предусматривают освещение раствора сахарозы белым светом. При измерении концентрации непрозрачных растворов (например, камфары) их освещают монохроматическим светом определённой длины волны. Сахариметры широко применяются в пищевой и химико-фармацевтической промышленности.

Приведенную методику, несмотря на ее принципиальную простоту, отличает достаточно высокая для многих целей точность измерений, что обусловило широкое применение полутеневых поляриметров. В настоящее время также широко распространены автоматические поляриметры с фотоэлектрической регистрацией световых потоков. Современные автоматические поляриметры позволяют измерять углы оптического вращения с точностью $\sim 0,0002^\circ$.

Области применения поляриметрии

Поляриметры широко и эффективно применяются для изучения структуры и свойств веществ, контроля качества фармацевтических препаратов, количественного анализа сахаров, определения оптически активных соединений, в качестве детекторов в высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также для других научных исследований и решения технических задач. В частности, измерения степени циркулярной поляризации излучения космических объектов позволяют обнаруживать сильные магнитные поля во Вселенной.

Метод молекулярной люминесцентной спектроскопии

Метод молекулярной люминесцентной (флуоресцентной) спектроскопии основан на регистрации спектров излучения (свечения) при переходе молекул из возбуждённого состояния в основное. В качестве источника возбуждения может выступать электромагнитное излучение в видимой области спектра, УФ-излучение (*фотолюминесценция*), энергия химических реакций (*хемилюминесценция*), поток электронов, рентгеновское или радиоактивное излучение и т.д. В отличие от спектров испускания спектры люминесцентного излучения обладают более низкими значениями частот и соответственно большими значениями длин волн по сравнению с аналогичными характеристиками источника возбуждения. Наиболее часто в аналитической практике используют фотолюминесценцию и хемилюминесценцию.

По характеру люминесцентного свечения различают *фосфоресценцию* – свечение, продолжающееся более или менее длительное время после удаления источника возбуждения свечения, и *флуоресценцию* – свечение, прекращающееся сразу же после удаления источника возбуждения. Для аналитических целей используется главным образом явление флуоресценции определённых частиц.

Количественный анализ основан на прямой пропорциональной зависимости интенсивности флуоресценции I_f от концентрации раствора:

$$I_{fl} = k \cdot c,$$

где k – коэффициент, зависящий от интенсивности возбуждающего излучения, природы флуоресцирующих молекул и толщины кюветы. Для проведения анализов используют специальные приборы – **флуориметры** (рис.4.2).

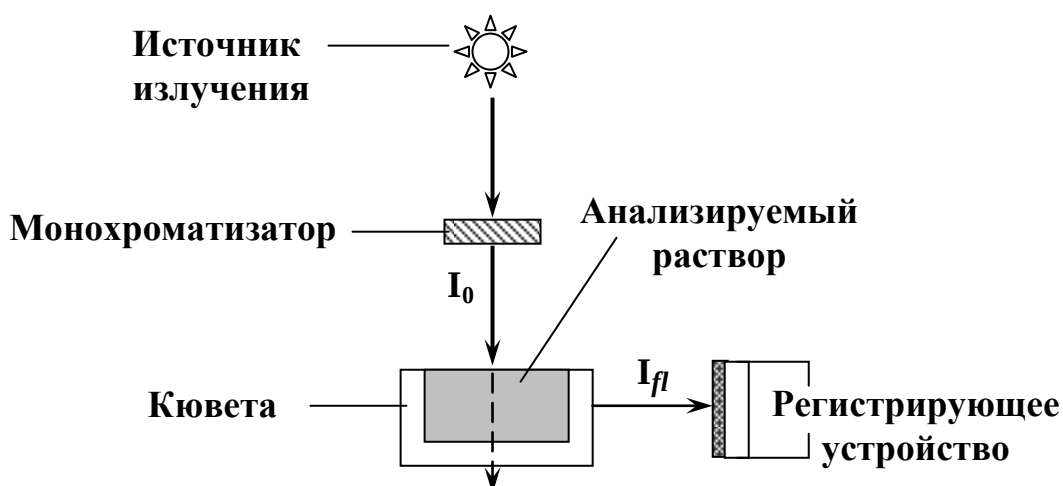


Рис. 4.2. Принципиальная схема флуориметра:

I_{fl} – интенсивность флуоресцентного светового потока

I_0 – интенсивность падающего на кювету с анализируемым раствором света

Изучение спектров флуоресценции позволяет проводить качественный анализ для большинства элементов и многих органических молекул. Люминесцентный анализ широко применяется в сортовом анализе, при оценке свежести семян гороха и фасоли, для диагностики заражённости семян пшеницы.

Неорганический люминесцентный анализ основан на реакциях между определяемыми элементами и органическими веществами. Например, 8-оксихинолин и его производные используют при определении Li, Ca, Mg, Ba, Sc, Al, In, Ga, полиоксифлавоны - Zr, Hf, Sn, Th, Al, родаминовые красители - Au, In, Ga, Hg, В, Те и др. Люминесцентный метод определения лантаноидов – один из наиболее чувствительных и селективных в аналитической химии (предел обнаружения 10^{-5} мкг/мл). Для большинства других соединений, определяемых этим методом, пределы обнаружения не превышают 10^{-3} мкг/мл, что на два порядка ниже, чем в абсорбционной спектроскопии.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Теоретические основы метода

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на уменьшении интенсивности излучения, направленного на не-возбужденный атом, с частотой, равной частоте резонансного перехода атома из основного в возбуждённое состояние, в результате происходящего при этом поглощения квантов света. Метод был предложен Уолшем в 1955 г.

При поглощении кванта света $h\nu$ свободный атом A переходит в возбужденное состояние A^* :

$$A + h\nu = A^*,$$

где $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка; ν – частота, определяемая условием частот Бора:

$$\nu = \frac{E_{A^*} - E_A}{h},$$

E_{A^*} и E_A – энергии атома в возбуждённом и основном состояниях соответственно.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т. е. *резонансный переход*. Если на невозбуждённый атом направить излучение с резонансной частотой, то в результате поглощения квантов света интенсивность излучения будет уменьшаться. Зависимость числа невозбуждённых атомов в единице объема (концентрации) от уменьшения интенсивности излучения имеет вид:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = kbc,$$

где k – коэффициент поглощения, I_0 – интенсивность падающего монохроматического света, I – интенсивность этого света, прошедшего через пламя с введенным в него определяемым компонентом; b – толщина пламени, c – концентрация определяемого компонента. Количественные определения методом атомной абсорбции проводятся по следующей схеме:

1. Растворение пробы (параллельно подготовка стандартного раствора) и последовательное введение растворов в виде аэрозоля в пламя горелки с целью получения светопоглощающего атомарного пара.
2. Облучение атомарного пара источником резонансного излучения.
3. Разложение света, прошедшего через атомарный слой и выделение линии поглощения.
4. Оценка степени поглощения света выделенной длины волны (оптической плотности) стандартных и анализируемых растворов.
5. Определение градуировочной характеристики и расчет концентрации определяемого компонента (применяют метод градуировочного графика или метод добавок стандартного раствора).

Прибор для проведения анализа называется **атомно-абсорбционный спектрофотометр** (рис. 4.3.).

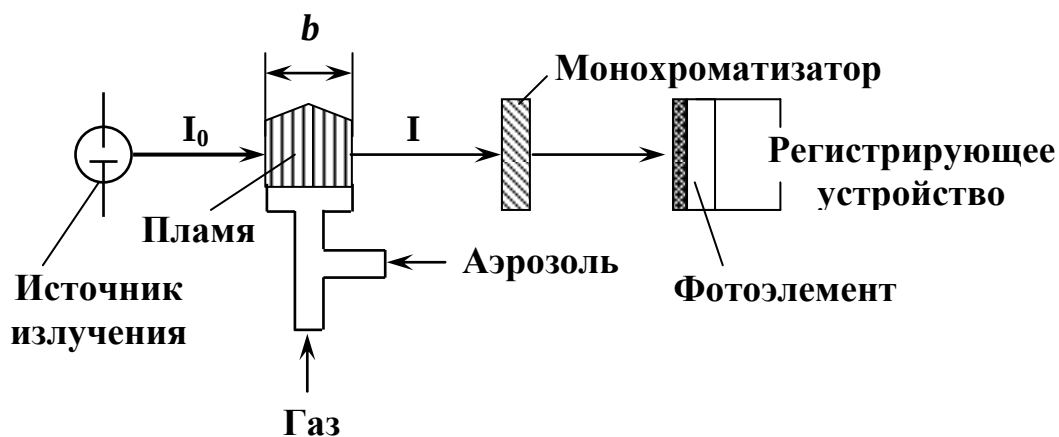


Рис. 4.3. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность светового потока, прошедшего через пламя

Источником излучения является лампа с полым катодом, содержащим определяемый компонент – металл. Катод изготовлен в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов определяемого элемента при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под давлением $\sim 10^2$ Па. Используют также графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Лампа питается током от высокоточного выпрямителя-стабилизатора, дающего

напряжение 500-600 В. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон с кварцевым окошком. В спектре свечения при температуре около 800К в полном катоде наблюдаются резонансные частоты соответствующих элементов. Применяют также лампы с СВЧ-возбуждением для определения таких элементов, как мышьяк, сурьма, висмут, свинец.

Анализируемое вещество подается в пламя горелки, где при 2000-3000 °С происходит испарение и атомизация пробы. Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелка имеет специальную конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5–10 см).

В последнее время в атомно-абсорбционной спектроскопии применяются непламенные электротермические атомизаторы, например, графитовая кювета Львова. Последняя представляет собой трубчатую печь с графитовым электродом в центре. Проба в виде раствора или порошка наносится на торец графитового электрода. За счет мощного дугового разряда при высокой силе тока и низком напряжении проба мгновенно испаряется. Термически-временной режим работы в современных электротермических атомизаторах устанавливается с помощью компьютеров по заранее заданной программе, что значительно повышает воспроизводимость условий атомизации и, как следствие, приводит к увеличению точности определений.

В качестве монохроматизаторов используют призмы или дифракционные решетки. Приемники света представляют собой фотоэлементы или фотоумножители.

Области применения

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии может быть использован в анализе почти любого технического или природного объекта, особенно для определения небольших содержаний элементов (*Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Hg, Cd, Bi, Ni, Sb, As, Cr и др.*). Чувствительность метода составляет $10^{-4}\%$ - $10^{-5}\%$. В агрохимических лабораториях данный метод применяется для определения содержания вышеперечисленных элементов в почвах, удобрениях, растениях. Используется в клинических и

биологических анализах (кровь, сыворотка), в металлургии – для определения примесей в сплавах.

Эмиссионный спектральный анализ

Фотометрия пламени

Теоретические основы метода

Метод фотометрии пламени, или пламенная фотометрия относится к методам эмиссионного атомного спектрального анализа. Он основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации спектра испускания возбуждённых атомов. Пламя – самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения, используемый в атомной эмиссионной спектроскопии. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может составлять от 1500 до 3000°C. В данном диапазоне температур возможно обнаружение лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов – щелочных (Li, K, Na) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов. Кроме пламени в других методах эмиссионной спектроскопии в качестве источника атомизации и возбуждения атомов используют электрическую дугу (3000–7000°C), электрическую искру (10 000–12 000°C), индуктивно связанную плазму (6000–10000°C). Принципиальная схема **пламенного фотометра** представлена на рис.4.4.

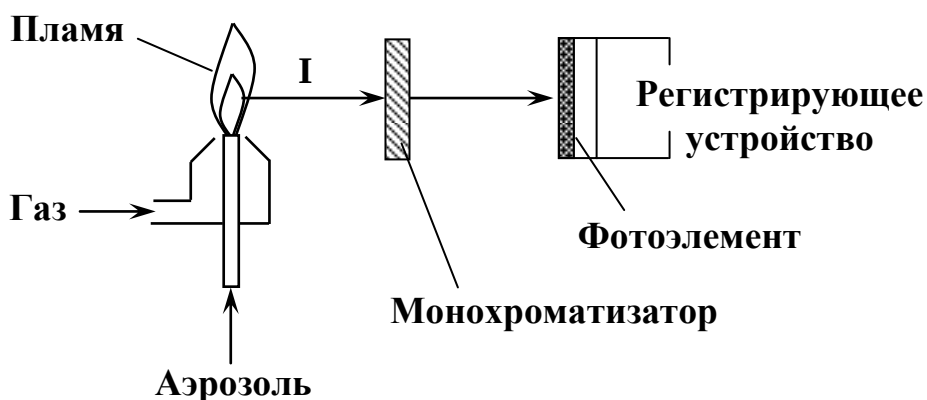


Рис. 4.4. Принципиальная схема пламенного фотометра

I – интенсивность эмиссионного светового потока

Для получения спектра испускания анализируемую пробу растворяют и в виде аэрозоля впрыскивают в пламя газовой горелки. Происходит атомизация и возбуждение атомов, характеризующееся переходом электронов на более высокий энергетический уровень. В возбуждённом состоянии атом не может находиться долго ($\sim 10^{-8}$ с). При возвращении атома в основное состояние происходит излучение светового потока с характерной для данного вида атомов длиной волны. Выделение характеристических линий спектра позволяет проводить качественный анализ. Число возбуждённых атомов в пламени пропорционально общему числу частиц, а значит, концентрации определяемого элемента в пробе. Между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямая пропорциональная зависимость:

$$I = a \cdot c.$$

Коэффициент a в уравнении является эмпирическим, зависящим от условий процесса.

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента. Регистрация интенсивности светового потока производится с помощью фотоэлемента (рис. 4.4) и фиксируется прибором в единицах оптической плотности или светопропускания. При количественном определении содержания компонента применяют метод градуировочного графика или метод добавок.

Области применения

Фотометрия пламени является одним из самых чувствительных методов анализа щелочных металлов (предел обнаружения 10^{-7} % масс.). Для большинства других элементов предел обнаружения выше. Методы эмиссионного спектрального анализа используются для определения качества исходного сырья и продукции металлургии, для анализа природных и сточных вод, атмосферы и других объектов окружающей среды, чистых материалов в электронной технике и других областях.

✎ **Контрольные вопросы и задачи**

1. Что лежит в основе поляриметрического метода анализа? Сущность метода. Области применения.
2. Где применяют рефрактометрический и поляриметрический методы в агрохимическом анализе?
3. Какие методы анализа основаны на явлениях атомной эмиссии или абсорбции?
4. В чём заключается отличие атомно-абсорбционной спектроскопии от эмиссионной спектроскопии?
5. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Сущность метода. Области применения.
6. Пламенная фотометрия. Сущность метода. Области применения.
7. Какие элементы можно определить методом пламенной фотометрии?
8. В чём сущность люминесцентного спектрального анализа?
9. Рассчитайте коэффициент удельного вращения плоскости поляризации для раствора неизвестного углевода, если угол поворота $\beta = 1,04^\circ$, $c = 0,3$ г/100 мл, $l = 2$ дм. С помощью таблицы значений α для различных углеводов определите, что это за сахар?

*Лекция №5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ*

Уравнение Нернста. Гальванический элемент

Окислительно-восстановительные реакции, приводящие к возникновению электрического тока или протекающие при прохождении электрического тока в системе электролитов, называются **электрохимическими** и являются предметом изучения **электрохимии**.

Протекание электрохимических реакций невозможно без участия электропроводящих материалов. Различают проводники первого рода – металлы или материалы, обладающие электронной проводимостью, и проводники второго рода – растворы или расплавы электролитов с ионной проводимостью.

Электрохимической ячейкой называют систему, состоящую из двух электродов, находящихся в контакте с электролитом и внешней цепью из проводника первого рода. Электрод, на котором происходит восстановление, называют **катодом**, а электрод, на котором происходит окисление, называют **анодом**. Если электрохимическая ячейка генерирует электрическую энергию за счет энергии протекающей в ней химической реакции, она представляет собой **гальванический элемент**. Если, наоборот, ячейка преобразует электрическую энергию в химическую, она является **электролизёром**.

При контакте проводников первого и второго родов на границе раздела фаз возможно протекание электрохимических реакций, приводящих к формированию электрических зарядов. Например, при погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого металла, между твёрдой и жидкой фазами устанавливается равновесие:



При этом фаза металла, как правило, приобретает отрицательный заряд, а приэлектродный слой раствора обогащается положительно заряженными ионами, образуется **двойной электрический слой**. Разность электрических потенциалов,

возникающая на границе металл - раствор электролита, называется **равновесным электродным потенциалом**. Ионы, адсорбированные на поверхности электрода, называются **потенциалопределяющими** ионами. В данном случае это гидратированные катионы Me^{n+} .

Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы металла, температуры, а также от состава и концентрации исследуемого раствора. Математическим выражением данной зависимости является **уравнение Нернста**, которое в данном случае принимает вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где φ_{Me^{n+}/Me^0} – равновесный электродный потенциал, В;

$\varphi^0_{Me^{n+}/Me^0}$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, составляющее 96500 Кл/моль;

$a_{Me^{n+}}$ – активность ионов Me^{n+} , моль/л.

Активность – это эффективная концентрация ионов в растворах сильных электролитов. В результате сильного ионного взаимодействия в таких растворах наблюдается кажущееся уменьшение числа частиц. Активность связана с молярной концентрацией следующим соотношением:

$$a = f \cdot [Me^{n+}],$$

где f – коэффициент активности ($f \leq 1$), $[Me^{n+}]$ – равновесная молярная концентрация потенциалопределяющего иона. В случае очень разбавленных растворов $f=1$, и величину активности в уравнении Нернста можно заменить на значение равновесной концентрации.

Если в уравнение Нернста подставить значения всех констант при 25°C (298 К) и перейти от натурального логарифма к десятичному, то оно приобретает вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Прямое измерение величины равновесного потенциала неосуществимо. Для получения его численных значений используется косвенный путь, основанный на определении величины потенциала электрода относительно эталона – *электрода сравнения*, потенциал которого известен и стабилен. Электродом сравнения, относительно которого определяют потенциалы других электродов, является *стандартный водородный электрод*. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю при всех температурах. Любому другому электроду приписывается потенциал, равный электродвижущей силе (э.д.с.) гальванического элемента, состоящего из данного металлического электрода и стандартного водородного электрода.

*Потенциал металлического электрода, погруженного в раствор соли данного металла, измеренный относительно стандартного водородного электрода, называется **стандартным электродным потенциалом** и обозначается буквой φ^0 .* Величины стандартных электродных потенциалов в водных растворах их солей с концентрацией 1 моль/л при 25°С приведены в таблице 5.1. Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют *электрохимический ряд напряжений металлов (или ряд стандартных электродных потенциалов)*. Часто его изображают в виде последовательности символов элементов:

*Li,Rb,K,Ba,Sr,Ca,Na,Mg,Al,Mn,Zn,Cr,Fe,Cd,Co,Ni,Sn,Pb,**H**₂,Sb,Bi,Cu,Hg,Ag,Pd,Pt,Au.*

Два разных металлических электрода, погружённые в растворы солей этих же металлов (т. е. содержащие потенциалопределяющие ионы), образуют гальванический элемент. Алгебраическая разность равновесных электродных потенциалов является электродвижущей силой элемента. *Гальванический элемент служит химическим источником электрического то-*

ка, возникающего в цепи в результате протекания электрохимических реакций.

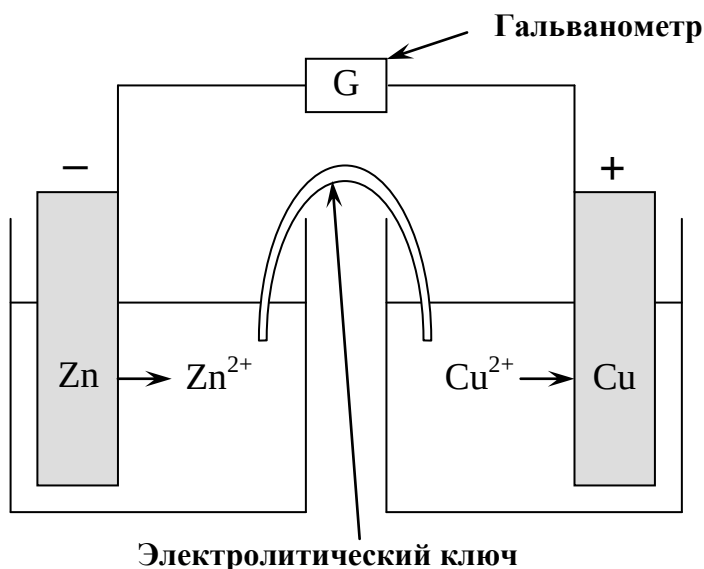


Рис. 5.1. Схема гальванического элемента

Например, если цинковый и медный электроды опустить в растворы их солей, как показано на рисунке 5.1, каждый из металлов будет обладать определённым равновесным электродным потенциалом. Согласно уравнению Нернста значения электродных потенциалов цинкового и медного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{и}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Принимая активности катионов металлов в растворе равными 1 моль/л, получаем значения стандартных электродных потенциалов цинка и меди соответственно:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В} \quad \text{и} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337\text{В}.$$

Таким образом, цинковый электрод будет заряжен отрицательно, а медный — положительно. Если замкнуть цепь, то в цепи появится электрический ток, величину которого можно зафиксировать.

ровать с помощью гальванометра (см. рис.5.1). При этом электроны перемещаются от цинкового электрода к медному. На цинковом электроде происходит окисление: $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, он является анодом, а на медном - восстановление: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$, он является катодом.

Замыкание цепи производят посредством электролитического ключа, представляющего собой U-образную трубку, заполненную электропроводящим раствором (например, насыщенным раствором KCl).

Вычисление э.д.с. гальванического элемента проводят по формуле:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

где φ_K – равновесный электродный потенциал катода, φ_A – равновесный электродный потенциал анода. Э.д.с. гальванического элемента, представленного на рис. 5.1, составляет:

$$E = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ В.}$$

Описанный в данном примере принцип работы гальванического элемента реализуется в электрических батареях и аккумуляторах.

Функциональная зависимость электродного потенциала от концентрации (активности) потенциалопределяющего иона (уравнение Нернста) имеет также большое значение и в аналитической практике.

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным. Для измерения потенциала такого электрода в раствор погружают второй электрод. *Электрод, потенциал которого не зависит от концентрации (активности) определяемых ионов в растворе, называется электродом сравнения.* При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи практически отсутствует, **электродный потенциал достигает равновесного значения.** В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный

потенциал отклоняется от равновесного – *электрод поляризуется*.

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

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, его потенциал устойчив во времени. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Так как водородный электрод в обычных условиях работы в силу сложной конструкции малопригоден, на практике используют другие электроды сравнения, например, хлоридсеребряный, о котором будет рассказано далее.

Измерение потенциалов индикаторных электродов, чувствительных к определённому сорту ионов, лежит в основе *потенциометрических методов анализа*. Так как подобные измерения проводятся в условиях, когда потенциал одного из электродов (*электрода сравнения*) постоянен, в дальнейшем под величиной электродного потенциала мы будем подразумевать э.д.с. гальванической пары электродов и обозначать буквой *E*.

Перенос тока в растворах электролитов. Электролиз. Законы Фарадея

Под электролизом понимают совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного тока через систему, состоящую из двух электродов, погружённых в расплав или раствор электролита. Перенос тока в растворах электролитов осуществляется ионами, образующимися в результате диссоциации молекул электролита. Поэтому величина электропроводности растворов κ (каппа), обратно пропорциональная их сопротивлению R , зависит от подвижности и концентрации ионов. Функциональная зависимость электропроводности от концентрации электролитов лежит в основе *кондуктометрических методов анализа*.

Движение ионов при прохождении электрического тока через раствор показано на рисунке 5.2. Катионы движутся к отрицательно заряженному катоду, анионы – к положительно заряженному аноду. У поверхности электродов происходит разряд ионов, приводящий к протеканию окислительно-восстановительных процессов. На катоде ионы восстанавливаются, а на аноде – окисляются.

Протекание катодных и анодных процессов подчиняется законам Фарадея.

1. Масса вещества, вступившего в реакцию на катоде или аноде, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшего через электролизер.

2. Массы различных веществ, прореагировавших на электродах в результате прохождения через электролизер одинакового количества электричества, относятся друг к другу как молярные массы их химических эквивалентов.

Оба закона математически объединяются уравнением:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot Q}{F} = kQ,$$

где m – масса вещества, восстановившегося или окислившегося на электроде, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса химического эквивалента (эквивалентная масса) вещества (г/моль), для нахождения которой необходимо молярную массу вещества разделить на число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, составляющая 96500 Кл/моль, k – электрохимический эквивалент вещества, равный $M_{\text{э}}/F$.

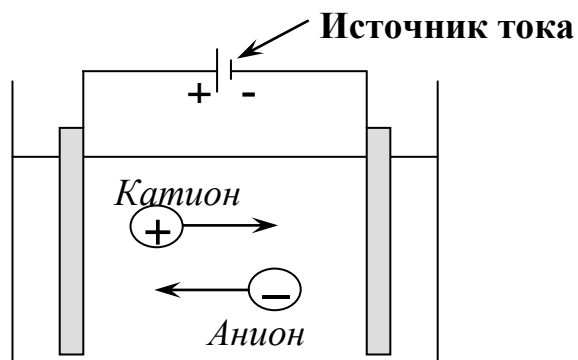
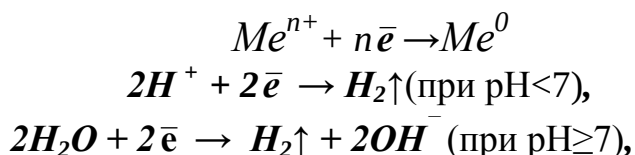


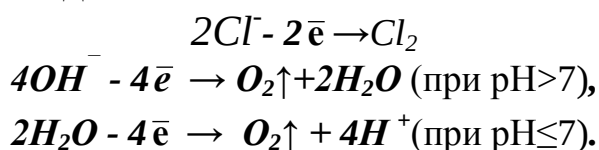
Рис. 5.2. Схема электролиза

Количество электричества легко учесть, зная силу тока I и время электролиза τ : $Q = I \cdot \tau$. Если механизм и стехиометрия электродных процессов известны, возможно использование законов Фарадея для определения массы вещества, выделившегося на электроде при известных значениях силы тока и времени электролиза (*электрогравиметрия*), или для контроля за количеством пропущенного через раствор электричества по массе выделившегося на электроде вещества (*кулонометрия*).

При электролизе водных растворов электролитов в электродных процессах могут принимать участие катионы металла, катионы водорода, гидроксид-анионы, анионы кислотных остатков и молекулы воды, которые способны восстанавливаться у катода:



и окисляться у анода:



В результате на поверхности электродов возникает конкуренция для одинаково заряженных ионов. У катода в первую очередь будут восстанавливаться катионы, обладающие большей окислительной активностью. По окислительной активности катионы металлов можно разбить на три группы:

1. Катионы металлов, располагающихся в ряду напряжений (см. таблицу 5.1) после водорода. При электролизе солей этих металлов на катоде восстанавливаются катионы (например, Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+). Восстановление катионов водорода и молекул воды практически не происходит.

2. Катионы металлов, располагающихся в ряду напряжений от марганца до водорода. При электролизе в данном случае на катоде восстанавливаются не только катионы металлов, но и молекулы воды или ионы водорода.

Таблица 5.1

Ряд стандартных электродных потенциалов

Электрод, Red/Ox	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал φ° при 25 °C, В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,924
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{Pt})$	0
Bi^{3+}/Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,215
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,854
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,188
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,692

3. Катионы металлов, располагающихся в ряду напряжений до марганца. У этих катионов настолько слабо выражены окислительные свойства, что при электролизе они на катоде не восстанавливаются. В этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды или ионы водорода (в зависимости от pH среды).

Процессы окисления анионов на аноде протекают в зависимости от их восстановительной активности. Условно анионы можно разделить на две группы:

1. Анионы бескислородных кислот (за исключением иона F^-), такие как Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . При электролизе водных растворов кислот (HCl , HBr , HI , H_2S) и их солей на аноде окисляются кислотные остатки с образованием простых веществ (Cl_2 , Br_2 , I_2 , S).

2. Анионы кислородсодержащих кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др.) и фторид-анион (F^-). При электролизе водных растворов кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF и др.) и их солей на аноде окисляются молекулы воды или гидроксид-ионы (в зависимости от pH).

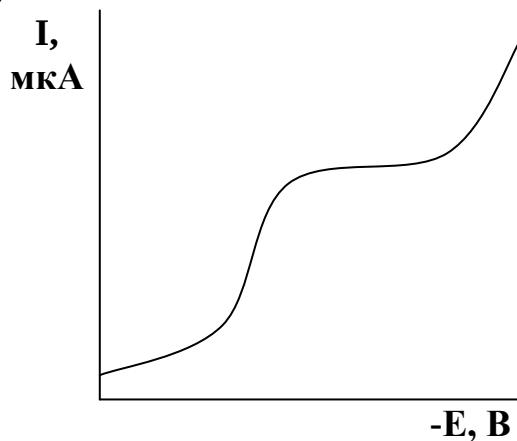


Рис. 5.3. Вольтамперограмма

Таким образом, характер протекающих на электродах при электролизе процессов зависит от катионного и анионного состава водных растворов. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов при электролизе будет определяться силой тока, проходящего через раствор. При равномерном увеличении силы тока в ячейке на катоде будет наблюдаться последовательное восстановление катионов в соответствии с уменьшением их восстановительной активности (см. ряд

напряжений металлов, табл. 5.1). Потенциал катода в этих условиях будет меняться нелинейно. *Зависимость силы тока от величины электродного потенциала представляет собой **поляризационную кривую**, или **вольтамперограмму*** (рис.5.3).

Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на электроде, а также о характере электродного процесса. Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, называют **вольтамперометрическими**, или **полярографическими**.

Классификация электрохимических методов анализа

Электрохимические методы анализа основаны на взаимосвязи электрохимических свойств системы и ее состава. В основу данных методов положены электронообменные процессы, протекающие на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. В таблице 5.2 приведена классификация электрохимических методов анализа.

Таблица 5.2

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Метод анализа	Измеряемая величина	Уравнение связи
Потенциометрия	Потенциал индикаторного электрода E , В	Уравнение Нернста: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$ a_{Ox} , a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм ионов соответственно, моль/л

Область применения потенциометрии: определение рН, содержания различных ионов в растворах, экстрактах, почвенных вытяжках; нахождение точки эквивалентности (т.э.) в потенциометрическом титровании

Продолжение таблицы 5.2.

Кондуктометрия	Электросопротивление R , Ом, или удельная электропроводность, κ См $\times$ см $^{-1}$	$\kappa = f(c)$
-----------------------	---	-----------------

Область применения кондуктометрии: определение общего количества электролитов в воде и растворах; нахождение т. э. в кондуктометрическом титровании

Кулонометрия	Количество электричества Q , Кл	Закон Фарадея $Q = \frac{m \cdot F}{M_{\text{э}}}$
---------------------	-----------------------------------	---

Область применения кулонометрии: определение содержания в растворах электрохимически активных веществ (катионов металлов, анионов, органических веществ: хинонов, гидрохинонов, нитросоединений); нахождение т.э. в кулонометрическом титровании

Электрогравиметрия	Масса m , г	Закон Фарадея $m = I \cdot \tau \cdot \frac{M_{\text{э}}}{F}$
---------------------------	---------------	--

Область применения электрогравиметрии: разделение, выделение и определение содержания отдельных металлов в многокомпонентных растворах

Вольтамперометрия	Сила тока I , А или потенциал электрода E , В.	Вид вольтамперной кривой зависит от состава раствора $I = f(E_{\text{налож.}})$
--------------------------	--	--

Область применения вольтамперометрии: идентификация и определение содержания катионов различных металлов в природных объектах; нахождение т.э. в амперометрическом титровании

Аналитическим сигналом является физическая величина, функционально связанная с составом и концентрацией раствора. Уравнением связи называется физическая закономерность, математически устанавливающая связь измеряемой величины с составом и концентрацией раствора.

 Контрольные вопросы и задачи

1. Назовите физические явления, которые лежат в основе электрохимических методов анализа.
2. Как классифицируют электрохимические методы анализа?
3. Что такое двойной электрический слой, электродный потенциал, окислительно-восстановительный потенциал?
4. Что такое гальванический элемент и как он используется в электрохимии?
5. Математическим выражением зависимости каких физических величин является уравнение Нернста?
6. Какие электроды называют электродами сравнения и индикаторными электродами?
7. Каковы формулировки законов Фарадея? В каких электрохимических методах анализа используют электролиз?
8. Чему равно значение потенциала серебряного электрода в равновесном 0,1 М растворе нитрата серебра (I) при температуре 30°C и величине стандартного электродного потенциала $\varphi^0 = +0,790\text{В}$?
9. Чему равно значение потенциала медного электрода в равновесном 0,1 М растворе хлорида меди (II) при температуре 30°C и величине стандартного электродного потенциала $\varphi^0 = +0,340\text{В}$?

Лекция № 6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический (от лат. *potentia* – «сила, мощность» и греч. *metreo* – «измеряю») метод анализа основан на измерении электродвижущих сил обратимых гальванических элементов. В потенциометрии используют гальванический элемент, состоящий из двух электродов, погружённых либо в один и тот же раствор (элемент без переноса), либо в два различных раствора, контактирующих друг с другом (цепь с переносом).

Классификация потенциометрических методов анализа

Различают **прямую потенциометрию** (ионометрию) и косвенную – **потенциометрическое титрование**.

В прямой потенциометрии происходит непосредственное измерение э.д.с. гальванического элемента, условно принятой равной величине равновесного потенциала, и с помощью уравнения Нернста находят активности (концентрации) ионов в растворе.

При проведении потенциометрического титрования осуществляется измерение потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом. Конечную точку титрования (к.т.т.) находят по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения реакции. В косвенных методах используют кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции, процессы осаждения и комплексообразования.

Обработка результатов ионометрического анализа

На практике реализуют несколько основных способов обработки результатов ионометрического анализа.

Метод градуировочного графика. Сущность метода заключается в измерении э.д.с. электродной пары (E , В) для стандартных растворов определяемых ионов и построении градуировочного графика, представляющего собой зависимость E от активности (a_i , моль/л) или концентрации (c_i , моль/л) i -го компонента, выраженной в логарифмической форме: pa_i или pc_i , где $pa_i = -\lg a_i$, $pc_i = -\lg c_i$. Для приготовления серии стандартных растворов наиболее часто применяют метод последовательно-

го разбавления исходного раствора дистиллированной водой. Для поддержания постоянной ионной силы* используют растворы потенциалоопределяющего иона, содержащие избыток сильного электролита, не оказывающего влияния на величину электродного потенциала, так называемого индифферентного электролита. По полученным экспериментальным данным строят график в координатах $E - pa_i$ или $E - pc_i$ (рис. 6.1), по которому, зная потенциал индикаторного электрода в исследуемом растворе, определяют значение активности или концентрации определяемого иона. Эта процедура называется калибровкой прибора.

Калибровка прибора производится также с целью определения следующих электрохимических характеристик ионоселективного электрода.

1. *Нернстовская область электродной функции* представляет собой интервал прямолинейной зависимости потенциала от активности или концентрации анализируемых ионов (интервал выполнения электродной функции см. рис.6.1). Протяжённость данного интервала зависит от природы ионоселективной мембраны электрода. Для некоторых электродов, у которых линейная зависимость (нернстовская область) достаточно протяжённая, значения $pa_i = 5 \div 6$, что соответствует $10^{-5} \div 10^{-6} M$ растворам.

2. *Крутизна электродной функции S* – угловой коэффициент – тангенс угла наклона нернстовской области градуировочного графика $E - pa_i$ (см. рис.6.1). Зависимость E от pa_i в соответствии с уравнением Нернста линейна и имеет угловой коэффициент $0,059/n_i$ (где n_i – заряд ионов i) при $25^\circ C$.

3. *Предел обнаружения* потенциалоопределяющего иона – минимальное значение концентрации (активности) анализируемого иона, которое может быть определено с помощью данного ИСЭ. Для нахождения предела обнаружения экстраполируют прямолинейные участки зависимости $E - pa_i$ и находят

* Ионная сила раствора μ характеризует интенсивность электрического поля ионов в растворе и равна полусумме произведений молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов: $\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2$.

точку их пересечения. Затем опускают перпендикуляр на ось абсцисс, полученное значение соответствует минимальной величине pa_i . Активность рассчитывают по формуле:

$$a = 10^{-pa_i}.$$

4. *Время отклика ИСЭ* – время, за которое устанавливается постоянное значение потенциала, определяют, используя зависимость величины потенциала от времени с момента погружения электрода в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может варьироваться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного значения потенциала также зависит от выбранной методики: переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. Для большинства ИСЭ потенциал достигает 90% от максимального значения примерно за 1 минуту. При непрерывных измерениях в потоке, а также при автоматизированных процессах время отклика ИСЭ должно быть минимальным.

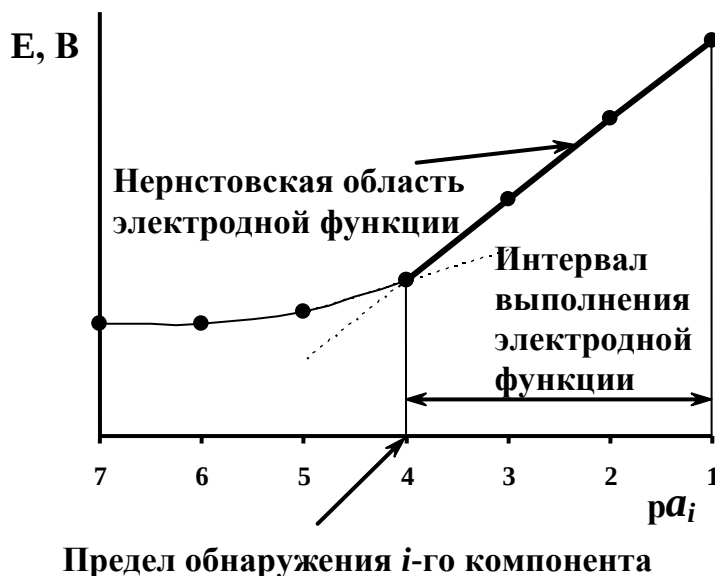


Рис. 6.1. Градуировочная зависимость величины потенциала индикаторного электрода ($E, В$) от активности определяемого иона (a_i , моль/л)

5. *Селективность электрода* относительно определяемого иона в присутствии посторонних ионов определяется величиной $k_{i/n}$, которая отражает влияние определяемого иона i и

мешающего иона n на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать эти ионы.

Величина $k_{i/n}$ показывает, на какое число необходимо умножить активность мешающего иона, чтобы получить на индикаторном электроде такое же изменение потенциала, как и для определяемого иона при одинаковом значении активностей мешающего и определяемого ионов. Если $k_{i/n} < 1$, то электрод селективен по отношению к ионам i . Чем меньше значение $k_{i/n}$, тем выше селективность электрода к ионам вида i . Для определения величины $k_{i/n}$ наиболее часто применяют метод смешанных растворов, основанный на измерении потенциала электрода в растворах с постоянной концентрацией мешающего иона и переменной концентрацией определяемого.

Метод добавок. Данный метод предполагает использование известного значения крутизны электродной функции S для определяемого иона. Как правило, его определяют заранее, используя стандартные растворы. В методе добавок сначала измеряют потенциал электрода в анализируемом растворе E_1 , а затем добавляют к нему точно определённый объём стандартного раствора и снова измеряют потенциал электрода E_2 . Концентрацию определяемого иона C рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{\Delta C}{10^{\frac{\Delta E}{S} - 1}},$$

где ΔC – прирост концентрации определяемого иона за счёт введения стандартного раствора, $\Delta E = E_1 - E_2$ – разность потенциалов электрода в анализируемом растворе до и после введения добавки.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала индикаторного электрода в процессе проведения титриметрического анализа. Протекание химической реакции между определяемым ионом и титрантом приводит к изменению величины потенциала индикаторного электрода. Точку эквивалентности или, строго говоря, конечную точку титрования (к.т.т.) находят по скачку потенциала, соответствующему

моменту завершения реакции. По сравнению с использованием в титровании цветных индикаторов косвенная потенциометрия имеет ряд преимуществ:

- 1) инструментальный метод исключает субъективные ошибки, связанные с визуальным установлением к.т.т.;
- 2) при одинаковой ошибке измерения предел определяемых концентраций существенно ниже, т. е. метод более чувствителен;
- 3) титрование можно проводить в мутных и окрашенных средах;
- 4) возможно последовательное определение нескольких компонентов, находящихся в одном растворе;
- 5) процесс титрования может быть автоматизирован.

Недостатками косвенной потенциометрии является не всегда быстрое установление определённого значения потенциала после добавления титранта и большое количество измерений.

Для определения компонентов в системах с обратимыми электрохимическими процессами применяют классическую потенциометрию в отсутствие тока в цепи. Для необратимых систем более приемлемой является потенциометрия с контролируемым током. В этом случае электрохимическая ячейка включает третий поляризуемый электрод.

Определение конечной точки титрования в косвенной потенциометрии чаще всего осуществляют графическими методами, некоторые из которых приведены ниже.

1. Кривые титрования в обратимых системах симметричны. Строят график зависимости измеренного потенциала (E , мВ) от объёма добавленного титранта (V , мл). Для нахождения к.т.т. как точки перегиба на *интегральной кривой титрования* (рис. 6.2 а), проводят две параллельные касательные к нижней и верхней частям кривой и соединяют их прямой, совпадающей с областью скачка на кривой титрования, таким образом, чтобы точка пересечения с восходящей или нисходящей ветвью делила бы эту прямую на две равные части (точка А рис. 6.2 а). Точка пересечения с осью абсцисс перпендикуляра, опущенного из А,

показывает объём титранта ($V_{\text{ЭКВ}}$), соответствующий конечной точке титрования. Значение объёма титранта используют в титриметрических расчётах для нахождения концентрации определяемого компонента.

2. Более точным методом определения к.т.т. является графическое изображение данных потенциометрического титрования в виде *дифференциальных кривых первого порядка*. Производят расчёт и строят график зависимости $\Delta E/\Delta V$ от объёма титранта (V , мл) (рис. 6.2 б). Данным методом пользуются в случае, когда скачок потенциала вблизи точки эквивалентности слабо выражен, или титруемые системы относятся к необратимым (интегральная кривая несимметрична). Дифференциальная кривая по первой производной имеет максимум, из которого опускают перпендикуляр на ось абсцисс и находят объём титранта ($V_{\text{ЭКВ}}$), соответствующий к.т.т.

3. В некоторых случаях более приемлем метод графического представления данных в форме зависимости второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2$ от объёма титранта (V , мл) (рис. 6.2 в). Для нахождения к.т.т. по *дифференциальной кривой второго порядка* соединяют концы обеих ветвей, которые находятся по разным сторонам от оси абсцисс. Точка пересечения полученной прямой с осью абсцисс соответствует объёму титранта ($V_{\text{ЭКВ}}$), соответствующему к.т.т. (рис. 6.2 в).

4. В методе Грана к.т.т. определяют по графику в координатах $\Delta V/\Delta E - V$ (рис. 6.2 г). Перед конечной точкой титрования и после неё *кривая Грана* линейна, поэтому к.т.т. находят, опуская перпендикуляр на ось абсцисс из точки пересечения двух прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, так как можно определить к.т.т. с достаточной точностью вследствие линейности графика.

Виды электродов и приёмы работы с ними ***Индикаторные электроды***

В потенциометрии применяют металлические и мембранные электроды. Данные электроды реагируют на изменение концентрации определяемого иона и заменяют собой индикаторы, используемые в обычном титровании, поэтому такие

электроды и называют индикаторными. Их классифицируют в зависимости от механизма происходящих процессов.

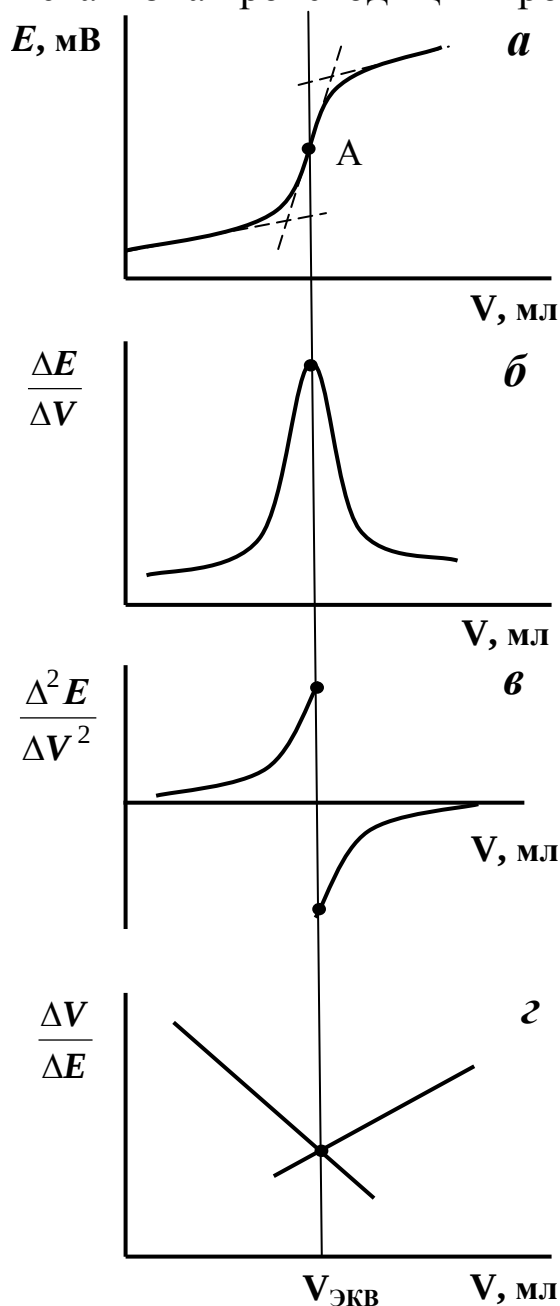


Рис. 6.2. Кривые потенциометрического титрования:
интегральная форма (а),
дифференциальная кривая по первой производной (б),
дифференциальная кривая по второй производной (в),
кривая Грана (г)

В потенциометрии применяют индикаторные электроды двух основных классов:

1. **Электронообменные** электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Их функционирование основано на зависимости равновесного потенциала от состава и концентрации исследуемого раствора, описываемой уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где E – равновесный потенциал; E^0 – стандартный потенциал, равный равновесному, если активности всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице; n – число электронов, участвующих в полуреакции окисления или восстановления; a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм ионов, например, Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно, моль/л.

К электронообменным в основном относятся активные металлические электроды I рода (серебряный, медный, кадмиевый), а также инертные электроды (платиновый, золотой). Электронообменные (металлические) электроды изготавливают из плоской металлической (платина, золото и др. инертные металлы) пластинки, скрученной проволоки или металлизированного стекла. Потенциал, возникающий на металлическом электроде, зависит от отношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе. Поэтому металлические электроды используют в окислительно-восстановительных процессах. Обычно при погружении в раствор электронообменного электрода равновесие устанавливается достаточно быстро. Отечественная промышленность выпускает тонкослойный *платиновый электрод ЭТП-01М*. Для очистки поверхности металлического электрода перед работой его быстро погружают в концентрированную азотную кислоту и затем многократно промывают дистиллированной водой.

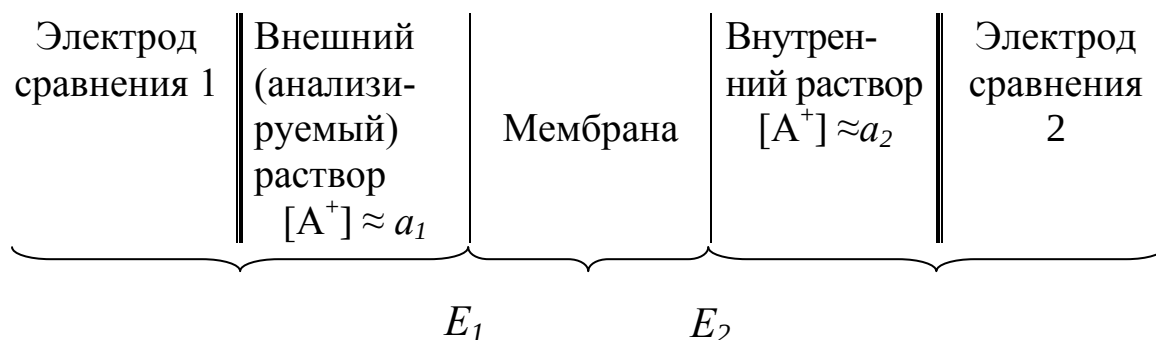
Серебряный электрод применяют для потенциометрических титрований, в которых принимают участие ионы серебра (титрование растворов солей серебра или растворов цианидов, галогенидов, тиоцианатов нитратом серебра). При этом в качестве электрода используют чистую серебряную проволоку или

платиновую сетку, электролитически покрытую серебром. Потенциал такого электрода отчасти зависит от способа его изготовления. Для очистки поверхности металла от примесей его необходимо обработать мягкой наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой.

2. Ионообменные электроды, на межфазных границах которых протекают реакции обмена ионами, называют также **мембранными**, или **ионоселективными**.

Важнейшей составной частью большинства таких электродов является *полупроницаемая мембрана* – тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемой системы (внешнего раствора) и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

При потенциометрических измерениях с использованием мембранного ИСЭ измеряют э.д.с. следующей ячейки:



После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^+ в направлении его более низкой активности. Так как ионы обладают зарядом, то из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы* E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы, можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый *мембранный потенциал* E_m :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2.$$

Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зави-

сит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_m = \text{const} + 0,059 \lg a_1.$$

Наличие мембраны, проницаемой для одного или нескольких видов ионов, обеспечивает достаточно высокую селективность электрода.

ИСЭ делятся на следующие группы: 1) стеклянные электроды; 2) твёрдые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной; 3) жидкостные электроды на основе ионных ассоциатов, хелатных комплексов металлов или нейтральных лигандов; 4) газовые электроды; 5) ферментные электроды.

Стеклянный электрод – это условное название системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла, обладающего заметной электропроводностью (рис. 6.3). Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2 .

Внутрь сосуда заливают стандартный раствор. В качестве внутреннего стандарта в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор соляной кислоты, как правило, с добавкой хлорида натрия или калия. Можно также использовать буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов данных металлов. Токоотводом служит серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный провод.

Перед работой стеклянный электрод вымачивают в 0,1 М растворе соляной кислоты. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается равновесие. Электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионов водорода между раствором и стеклом и не связана с переходом электронов. Потенциал стеклянного электрода описывается уравнением:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{H^+},$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода. Таким образом, электрод обладает водородной функцией и используется при определении pH растворов:

$$E = \text{const} - 0,059 \text{ pH}.$$

Величину **const** обычно не определяют, так как при использовании заводских *pH*-метров эта операция заменена настройкой приборов по стандартным буферным растворам. Серийно выпускаемые отечественные стеклянные электроды пригодны для измерения *pH* в интервале *pH* от 0 до 14.

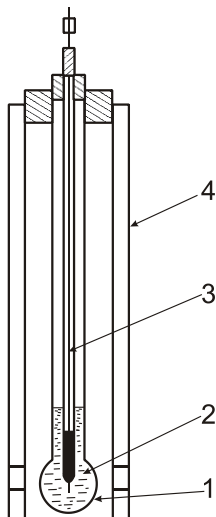


Рис. 6.3. Стеклянный электрод:

- 1 – тонкостенный стеклянный шарик (стеклянная мембрана);
- 2 – раствор HCl или буферный раствор;
- 3 – серебряная проволока (внутренний электрод сравнения);
- 4 – защитная трубка

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Например, известны стеклянные электроды для измерения активности ионов щелочных металлов (Na^+ , K^+). Эти электроды широко используются для определения содержания щелочных металлов в объектах окружающей среды – воде, растениях, а также в биологических пробах – крови, сыворотке и др.

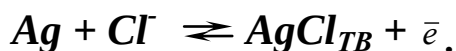
Мембранный *нитрат-селективный* электрод создан на основе анионита из нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований, например, нитрата тетрадециламмония. Мембрана содержит полимер – поливинилхлорид – как связующее соединение, пластификатор – эфир фталевой или

фосфорной кислоты, ионообменник – соль аммониевого или арсониевого основания. Во внутренней полости электрода находится хлоридсеребряный электрод сравнения, погруженный в 0,1 М раствор нитрата калия, содержащий 0,001 М KCl. Диапазон линейности нитрат-селективного электрода ЭМ-NO₃ – 01 по паспортным данным составляет 0,35–4,0 р NO₃⁻ при рН от 2 до 9. Определению не мешают 100-кратные количества Cl⁻, 500-кратные – HCO₃⁻ и CH₃COO⁻, 1000-кратные количества F⁻ и SO₄²⁻.

Электроды сравнения

При измерении э.д.с. обратимых гальванических элементов необходим полуэлемент, потенциал которого был бы известен, постоянен и не зависел бы от состава изучаемого раствора. Электрод, удовлетворяющий этим требованиям, называют *электродом сравнения*. Так как стандартный водородный электрод, являясь газовым электродом, малопригоден в обычных условиях работы, то на практике часто используют электроды II рода, потенциалы которых зависят от концентрации анионов, образующих с материалом электрода трудно-растворимые соединения.

Наиболее распространён **хлоридсеребряный электрод**^{*} сравнения. Его изготавливают путем электролитического нанесения хлорида серебра на серебряную проволоку, которую погружают в раствор хлорида калия (Ag, AgCl/KCl). У поверхности электрода устанавливается равновесие:



Так как в концентрированных хлоридных растворах хлорид серебра растворяется с образованием хлорсеребряных комплексов, растворы хлорида калия перед погружением в них электродов обычно насыщают хлоридом серебра. Зависимость равновесного потенциала хлоридсеребряного электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}.$$

^{*} Старое название – хлорсеребряный электрод.

Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе неизменной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. При 25°С потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода равен +0.22 В. При работе с электродом необходимо следить за тем, чтобы внутренний сосуд был всегда заполнен насыщенным раствором KCl .

Приборы в потенциометрическом анализе

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются **потенциометры** различных типов. Они предназначены для измерения э.д.с. электродной системы. Так как э.д.с. зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину pX – отрицательный десятичный логарифм активности иона X . Потенциометр в комплекте с соответствующим ИСЭ носит название *иономер* (рис. 6. 4).

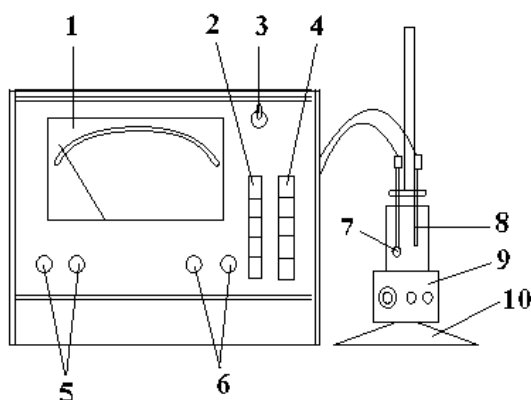


Рис. 6.4. Универсальный иономер ЭВ-74:

- 1 – pH -милливольтметр, 2 – кнопки выбора вида работы,
 3 – выключатель сети, 4 – кнопки выбора диапазона измерения,
 5 и 6 – ручки оперативного управления прибором, 7 – стеклянный электрод, 8 – вспомогательный (хлоридсеребряный) электрод,
 9 – мешалка, 10 – штатив

Если электродная система предназначена для измерения активности только ионов водорода, прибор называется pH -метр.

 Контрольные вопросы и задачи

1. На чём основан потенциометрический анализ?
2. Как классифицируют методы потенциометрии?
3. Каковы основные методы определения неизвестной концентрации в ионометрии?
4. В чём сущность метода градуировочного графика?
5. В чём сущность метода добавок стандартного раствора?
6. Что такое потенциометрическое титрование? В чём состоят его достоинства по сравнению с титрованием с цветным индикатором?
7. Что такое кривые потенциометрического титрования?
8. Какие виды кривых потенциометрического титрования вам известны?
9. Как определить конечную точку титрования с помощью кривых потенциометрического титрования?
10. Какие виды электродов используют в потенциометрии?
11. Какие электроды называют электродами сравнения и индикаторными электродами?
12. На каком принципе основана работа стеклянного электрода? Какова его основная функция?
13. Для каких исследований применяют потенциометрический анализ в агрохимии и почвоведении?
14. Определите величину потенциала кальциевого электрода в растворе сульфата кальция, если активность иона Ca^{2+} равна 0,5 моль/л.
15. Определите величину потенциала калиевого электрода в растворе нитрата калия, если активность иона K^{+} равна 0.6.
16. Определите величину потенциала магниевоего электрода в растворе хлорида магния, если активность иона Mg^{2+} равна 0,1 моль/л.

Лекция №7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретические основы метода

Кондуктометрия (от англ. *conductivity* – «электропроводность» и греч. *metreo* – «измеряю») – это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности растворов электролитов, которая пропорциональна их концентрации.

Растворы электролитов, являясь проводниками с ионной проводимостью, подчиняются закону Ома. Сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами d и обратно пропорционально площади их поверхности A :

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

где ρ – удельное сопротивление (Ом·см), представляющее собой сопротивление 1 см³ раствора при $d = 1$ см и $A = 1$ см².

Величину обратную сопротивлению раствора, называют *электропроводностью* и измеряют в См или Ом⁻¹. В измерениях удобнее пользоваться параметром, не зависящим от геометрии измерительной ячейки (площади электродов и расстояния между ними), поэтому на практике используют величину, обратную удельному сопротивлению, называемую *удельной электропроводностью* κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}.$$

Удельная электропроводность – это электрическая проводимость раствора электролита объёмом 1 см³, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см², расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей измерения является См/см, хотя используются и другие. Например, приборы, измеряющие удельную электропроводность, имеют обыкновение показывать результат в мкСм/см, а в различных справочниках встречается другая единица измерения – Ом⁻¹см⁻¹ (См/см = Ом⁻¹см⁻¹).

Удельная электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (от концентрации электролита), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (от заряда иона) и от скорости движения одинаково заряженных ионов в электрическом поле (от природы иона). Так как температура влияет на абсолютные скорости движения ионов, электропроводность зависит также от температуры. В разбавленных растворах удельная электропроводность является линейной функцией концентрации ионов электролитов. Следовательно, измерения удельной электропроводности можно использовать для определения содержания различных веществ.

Для характеристики проводящих свойств электролита используют также понятие *молярной* или *эквивалентной электропроводности* (λ), представляющей собой отношение удельной электропроводности к молярной концентрации эквивалента раствора электролита:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c},$$

где c – молярная концентрация эквивалента (нормальность) электролита, моль/л.

Кондуктометрический анализ основан на следующих закономерностях.

1. В очень разбавленных растворах (предельно разбавленных) эквивалентная электропроводность λ_0 является постоянной характеристикой раствора, не зависящей от изменения концентрации электролита. Это означает, что в разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц - ионов. Для растворов сильных электролитов область предельного разбавления простирается до концентрации $0,0001\text{н}$, а с небольшой погрешностью можно считать границей предельного разбавления концентрацию $0,001\text{ н}$. Для расчетов в области больших концентраций существует **формула Кольрауша**, но её нельзя использовать для прогноза, поскольку она носит эмпирический характер:

$$\lambda = \lambda_0 + K c^{1/2},$$

где K - эмпирическая константа.

2. Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей катиона и аниона:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-.$$

Пользуясь этим определением, легко сделать прогноз электропроводности любого раствора:

$$\kappa = (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) c.$$

Например, удельная электропроводность 0,0005н раствора хлорида калия при 18 °С будет равна:

$$(\lambda_0(K^+) + \lambda_0(Cl^-))c = (0,655 + 0,646)0,0005 = 6,505 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}.$$

Полученный результат неплохо согласуется с экспериментальным значением $6,405 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Удельную электропроводность раствора, состоящего из смеси различных ионов, можно рассчитать по формуле:

$$\kappa = \sum \lambda_{0i} c_i.$$

Однако приведенные выше расчёты верны только для растворов сильных электролитов. Для слабых электролитов необходимы дополнительные расчёты, связанные с вычислением доли свободных ионов из общего числа ионов.

3. Эквивалентные электропроводности подавляющего числа ионов близки друг к другу по величине. Анализ экспериментальных данных показывает, что при 18°С для катионов $\lambda_0 = 0,0053 \pm 0,0019 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ и для анионов $\lambda_0 = 0,0055 \pm 0,0027 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$. При 25 °С $\lambda_0 = 0,0062 \pm 0,0023 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ для катионов и $\lambda_0 = 0,0064 \pm 0,0031 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ для анионов. Исключение составляют ионы H^+ , OH^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, электропроводности которых аномально высоки.

Расчёт самой малой концентрации, которую позволяют определять кондуктометры с ценой деления 0,1 мкСм/см показал, что для большинства солей пределом обнаружения служит величина $8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Прямые кондуктометрические измерения

Прибор для определения удельной электропроводности (удельного сопротивления) раствора носит название **кондуктометр**. В основе его работы лежит компенсационный мост *Уитстона* (рис. 7.1). Он состоит из 4-х сопротивлений: измерительной ячейки с раствором сопротивлением R_x и калиброванных (известных) сопротивлений R_1, R_2, R_3 . Сопротивления R_1, R_2 и R_3 можно подобрать таким образом, что гальванометр будет показывать отсутствие тока в диагонали bc моста:

$$\frac{R_3}{R_1} = \frac{R_x}{R_2}, \Rightarrow R_x = \frac{R_3 \cdot R_2}{R_1}, \quad \text{если } R_1 = R_2, \Rightarrow R_x = R_3,$$

где R_1 и R_2 – Const, R_3 подбирают в ходе измерения.

Промышленность выпускает комплектные приборы – мосты переменного тока и кондуктометры. Многие современные приборы, например «Импульс» КЛ 1-2, имеют цифровой отсчёт показаний в единицах удельной электрической проводимости. Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны. В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закреплёнными в них электродами из благородных металлов. Для кондуктометрического титрования наряду с ячейкой такого типа часто используют погружаемые электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно эти электроды разместить.

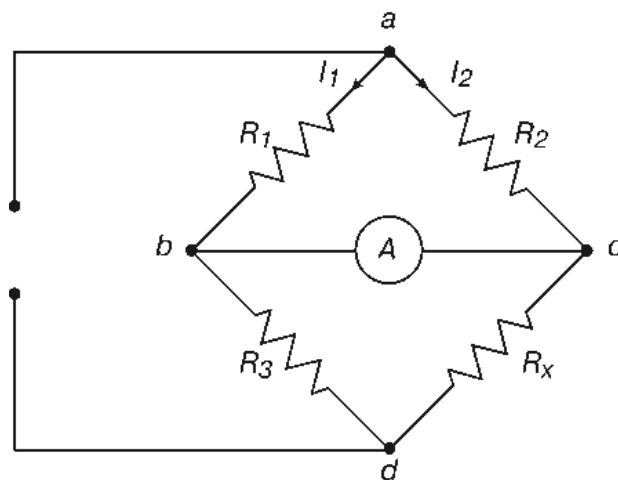


Рис. 7.1. Мост Уитстона для измерения сопротивления

Экспериментально измеряемая величина сопротивления раствора зависит не только от размеров электродов и расстояния между ними, но и от их формы и взаимного расположения, объёма раствора и других факторов. Истинная электрическая проводимость κ раствора пропорциональна экспериментально измеренной величине κ' :

$$\kappa = \theta \kappa',$$

где θ -константа кондуктометрической ячейки.

Это очень важная характеристика ячейки. Она зависит от площади электродов, расстояния между ними, от формы сосуда и объёма раствора, проводящего ток. Константу ячейки θ находят экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями κ в широкой области температур и концентраций. Обычно в качестве стандартных используют водные растворы хлорида калия (для 1 М раствора KCl при 18°C $\kappa = 0,09872 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Аналитическое использование **прямой кондуктометрии** обладает характерными чертами, связанными с низкой селективностью кондуктометрического детектирования. В самом деле, близкие значения эквивалентных электропроводностей ионов не позволяют говорить о том, что какой-либо ион может целиком определять электропроводность всего раствора. По этой причине электропроводность – величина аддитивная, т.е. определяется суммой всех ионов, присутствующих в растворе. Таким образом, измерение электропроводности может приносить реальную аналитическую пользу, во-первых, в случае, если соотношение ионов в анализируемой смеси неизменно от пробы к пробе. Это так называемая задача определения разбавления исходного раствора. Примером может служить анализ промывных вод в ваннах отмывки гальванического производства, контроль приготовления технологических растворов в производственных условиях и т.п. Во-вторых, прямую кондуктометрию используют для определения суммарного содержания ионов в растворах. Например, в химии почв для определения общего содержания электролитов в водной вытяжке, в экологическом мониторинге – для контроля качества воды. Электропроводность

служит важным критерием при использовании воды для технических целей (для котлов, опреснительных установок и т.д.), равно как и в тех случаях, когда вода сбрасывается в места обитания живых организмов, так как концентрация ионов имеет решающее значение для осмотических процессов. Поэтому для различных вод, в том числе и сточных, электропроводность является важнейшим показателем (рис.7.2).

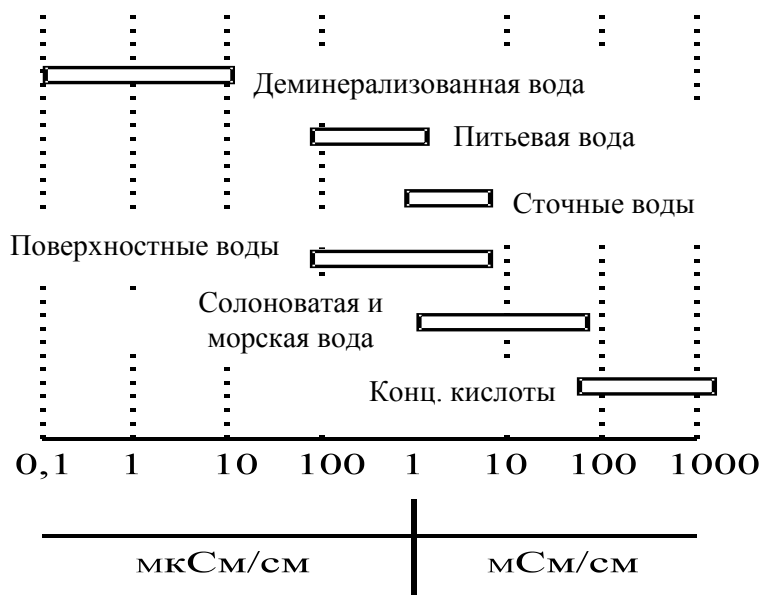


Рис. 7.2. Электропроводность воды различного назначения и водных растворов

Кондуктометрическое титрование

Несомненно, большими аналитическими возможностями обладает **кондуктометрическое титрование**. Титрование позволяет восполнить недостаток избирательности определения применением селективного к анализируемому иону титранта. Известны примеры кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического титрования. Эти химические реакции сопровождаются заметным изменением электрической проводимости вследствие образования малодиссоциированных и мало растворимых соединений. Например, рассмотрим типичную реакцию нейтрализации:



Катионы водорода замещаются менее подвижными катионами натрия, и электропроводность уменьшается. После того, как вся кислота будет оттитрована, электропроводность начнёт возрастать за счёт избытка гидроксид-анионов (рис. 7.3, кривая 1). Несимметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях ионов H^+ и OH^- . Точку эквивалентности (или, строго говоря, конечную точку титрования) на графике определяют пересечением двух прямых. Одна прямая (до точки эквивалентности) отражает изменение концентрации анализируемого иона и ионов титранта, а другая (после точки эквивалентности) является следствием увеличения концентрации ионов титранта.

Однако не всегда кривая титрования имеет такой вид. На рис. 7.3 в качестве примера приведены кривые, полученные в результате титрования гидроксидом натрия уксусной кислоты (кривая 2) и трехкомпонентной смеси сильной и слабых кислот (кривая 3). Вид кривых очевидно различен. В связи с этим возникает закономерный вопрос о причинах различий и возможности прогнозирования вида кривой на основании данных о свойствах анализируемого иона и вещества титранта. В большинстве случаев прогноз возможен, поскольку вид кривой титрования определяется разностью эквивалентных электропроводностей анализируемого иона и ионов, составляющих вещество титранта.

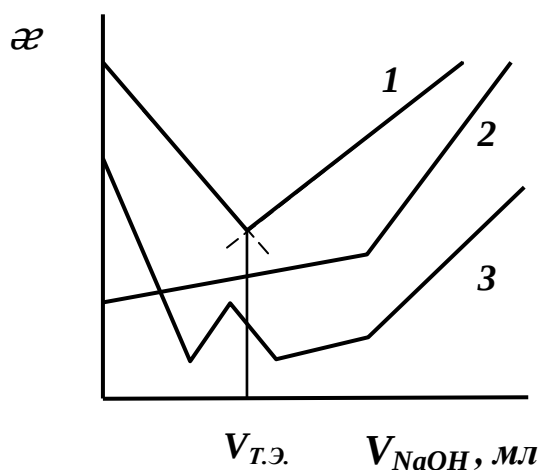


Рис. 7.3. Кривые кондуктометрического титрования в контактной ячейке раствором NaOH: 1 — соляной кислоты; 2 — уксусной кислоты; 3 — трехкомпонентной смеси сильной и слабых кислот

При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, катионы (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) титруют этилендиаминтетраацетатом натрия, а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др.

Реакции осаждения применяют для кондуктометрического определения как анионов, так и катионов. Например, раствором нитрата серебра оттитровывают Cl^- , Br^- , I^- , CN^- ; раствором ацетата или хлорида бария – SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ; раствором нитрата тория – F^- , SiF_6^{2-} ; раствором селенита натрия – Mn^{2+} , Co^{2+} .

Точность кондуктометрического титрования составляет 1-2%, но если принять меры по термостатированию анализируемого раствора, то точность определения можно увеличить в несколько раз.

Температура анализируемого раствора оказывает существенное влияние на измеряемые величины удельной электропроводности. В настоящее время не существует способа удовлетворительного описания влияния температуры на электропроводность. Причина этого заключается в слишком большом влиянии индивидуальной природы растворённых веществ на температурный коэффициент. При повышении температуры на один градус удельная электропроводность раствора в среднем увеличивается на 1-2,5%.

Кондуктометрическое титрование обладает следующими достоинствами.

1. Высокая точность определения даже в очень разбавленных растворах (погрешность составляет 2% для $c=10^{-4}$ моль/л).
2. Низкий предел обнаружения ($\sim 10^{-7}$ моль/л).
3. Кондуктометрическое титрование можно использовать при анализе мутных и окрашенных растворов.
4. Графический способ нахождения точки эквивалентности является более точным, чем титрование с цветным индикатором.
5. Можно проводить последовательное определение компонентов смеси (например, кислот, различающихся величинами констант диссоциации).
6. Можно проводить титрование в неводных растворах.

В агрохимическом анализе кондуктометрическое титрование применяют для определения содержания солей в воде и почве с целью изучения динамики поступления питательных веществ к корневой системе растений.

✎ **Контрольные вопросы и задачи**

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Что понимают под удельной электропроводностью и эквивалентной электропроводностью растворов электролитов?
3. В чём заключается принцип измерения сопротивления раствора электролита с помощью моста Уитстона?
4. На чем основано кондуктометрическое титрование? Перечислите его достоинства и недостатки.
5. Вид кривых кондуктометрического титрования. Каким образом определяют точку эквивалентности с помощью этих кривых?
6. В чём заключаются достоинства кондуктометрического титрования?
7. При каких агрохимических анализах применяют кондуктометрические методы?
8. Для каких целей кондуктометрию применяют в экологическом мониторинге и технологическом контроле?
9. Почему нельзя использовать прямую кондуктометрию для идентификации ионов?
10. Рассчитайте удельную электропроводность 0,0001 н. раствора хлорида калия, если $\lambda_0(K^+) = 0,00655 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\lambda_0(Cl) = 0,00646 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Результат приведите в $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Лекция №8. КУЛОНОМЕТРИЯ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Кулонометрический анализ

В основе кулонометрических методов анализа лежит явление электролиза, количественно описываемое объединенным законом Фарадея:

Количество электричества Q , пропущенное через раствор, прямо пропорционально количеству вещества, разрядившегося на электроде:

$$Q = \frac{m \cdot F}{M_{\text{э}}},$$

где m – масса вещества, разрядившегося на электроде, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) вещества (г/моль), для нахождения которой необходимо молярную массу вещества разделить на число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – число Фарадея.

Количество электричества легко учесть, зная силу тока I и время электролиза τ : $Q = I \cdot \tau$. Если механизм и стехиометрия электродных процессов известны, можно использовать закон Фарадея в аналитической практике для определения массы вещества, выделившегося на электроде при известных значениях силы тока и времени электролиза или для контроля за количеством пропущенного через раствор электричества по массе выделившегося на электроде вещества. Кулонометрия – единственный физико-химический метод анализа, в котором не требуются стандартные образцы.

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*), либо при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*). Применение закона Фарадея возможно при выполнении следующих условий определения: 1) электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100%-ным выходом по току, т.е. должны отсутствовать побочные электрохимические и химические процессы; 2) нужны надежные способы определения количества электричества и установления момента завершения электрохимической или химической реак-

ции. Для контроля за количеством пропущенного электричества используют **кулономеры** или электронные интеграторы.

Установки для кулонометрического анализа состоят из потенциостата или гальваностата, регистрирующего потенциометра или интегратора тока, электролизной ячейки (электролизера) и индикационной системы для установления конца химической реакции в кулонометрическом титровании. Приборы для кулонометрии легко автоматизируются. Электролизеры представляют собой, как правило, стеклянные сосуды, катодные и анодные камеры в которых разделены диафрагмой (например, из пористого стекла). В качестве рабочих и вспомогательных (замыкающих цепь электролиза) электродов используют благородные металлы (*Pt*, *Au*), электроды второго рода и, реже, углеродные материалы (графит, стеклоуглерод и др.). Раствор, в который погружен рабочий электрод, перемешивают обычно магнитной мешалкой; при необходимости эксперимент проводят в атмосфере инертного газа.

Выполнение кулонометрических измерений возможно **прямым** и **косвенным** (кулонометрическое титрование) способами.

Метод **прямой кулонометрии** пригоден для анализа электроактивных веществ, так как в основе определения лежит контроль за электрохимической реакцией на поверхности электрода. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока, либо потенциал рабочего электрода. Для реализации первого варианта используют *гальваностат*, второго – *потенциостат*.

При использовании *прямой кулонометрии в гальваностатическом режиме* определяемое вещество предварительно осаждают на рабочий электрод в виде металла или оксида. В процессе электролиза определяемое вещество растворяется с поверхности электрода. Как только весь определяемый металл будет удален, произойдет скачок потенциала рабочего электрода, свидетельствующий об окончании электрохимического процесса. Массу определяемого металла находят, измеряя время до скачка потенциала. Применение этого метода наиболее оправдано при определении толщины электродных покрытий.

Кулонометрия в гальваностатическом режиме отличается сравнительно низкой погрешностью 0,1-0,3%.

Чаще применяют *прямую кулонометрию в потенциостатическом режиме*. Так как вероятность протекания тех или иных электрохимических превращений зависит от величины электродного потенциала, предварительно следует изучить поляризационные кривые в предполагаемых условиях проведения эксперимента. По мере протекания электродного процесса при постоянном потенциале сила тока в ячейке понижается в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного компонента. Электролиз проводят до достижения остаточной силы тока, которая определяется точностью измерения. Функциональную зависимость силы тока от времени используют для нахождения количества пропущенного электричества и массы электроактивного вещества в соответствии с законом Фарадея. Погрешность прямой кулонометрии в потенциостатическом режиме обычно 0,5-1%.

Кулонометрическое титрование основано на реакции полученного в ячейке электрохимическим путем реагента (титранта) с определяемым веществом. Следовательно, при кулонометрическом титровании в анализируемый раствор должно быть добавлено вещество, из которого за счет протекания соответствующей электрохимической реакции получается реагент. Кулонометрическое титрование проводится обычно при заданной постоянной силе тока. Это оказывается возможным, поскольку количество вещества, из которого электрохимически получается реагент, можно взять в избытке. Соответственно, изменение его концентрации при анализе будет незначительным, а значит, и изменение потенциала электрода будет незначительным, так что можно не опасаться возможности протекания других электрохимических реакций.

Окончание кулонометрического титрования можно фиксировать разными методами: с помощью индикатора, т.е. по изменению окраски в точке эквивалентности, или же с использованием приборов – амперометрически или потенциометрически.

Зная стехиометрию химической реакции титрования в растворе и электрохимической реакции получения титранта на электроде, легко рассчитать концентрацию определяемого ве-

щества по количеству электричества, затраченному на получение необходимого количества титранта.

Необходимо помнить, что как при прямой кулонометрии, так и при кулонометрическом титровании, вспомогательный электрод должен быть отделен от анализируемого раствора полупроницаемой мембраной, которая препятствует смешиванию продуктов катодного восстановления и анодного окисления и их химическому взаимодействию, а также участию их в электрохимических реакциях на электродах.

Чувствительность кулонометрических методов определяется в основном способами установления момента завершения электрохимической или химической реакции и составляет 10^{-8} - 10^{-9} моль/л. Использование неводных и водно-органических сред расширяет область потенциалов, в которой протекают электрохимические и химические реакции, и таким образом увеличивает круг веществ, анализируемых кулонометрически. Кулонометрию применяют для анализа многих неорганических (практически все металлы, галогены, S и др.) и органических веществ (ароматические амины, нитро- и нитрозосоединения, фенолы, азокрасители, алифатические амиды и др.); определения воды в органических веществах; установления толщины и анализа металлических покрытий; изучения процессов коррозии; исследования кинетики и механизма химических реакций (в т.ч. каталитических); определения констант равновесия реакций; установления числа электронов, участвующих в электрохимических и химических взаимодействиях, и т.д. Кулонометрические детекторы широко используются в проточно-инжекционном анализе и хроматографии.

Вольтамперометрический анализ

Электрохимические методы, использующие зависимость силы тока, протекающего через раствор, от величины приложенного к электродам напряжения, называют *вольтамперометрическими*. Исторически первым методом стала *полярография*. Так называют вольтамперометрический метод, в котором рабочим является ртутный капающий электрод. Полярография была создана в 1922 г. чешским ученым Ярославом

Гейровским и завоевала особую популярность в 30-е годы XX века. Позднее возникли и другие вольтамперометрические методы, более чувствительные или более селективные. Классическую полярографию в аналитических лабораториях теперь используют реже, чем новые методы, но вольтамперометрические методы в целом легче понять именно на примере полярографии.

Классическая полярография. Аппаратура и принцип метода

Ртутный капающий электрод (РКЭ) представляет собой капилляр, соединенный с резервуаром, наполненным ртутью (рис. 8.1). Под действием силы тяжести ртуть по каплям вытекает из капилляра, следовательно, рабочая поверхность электрода постоянно обновляется. Капли ртути, образующиеся на конце капиллярной трубки, являются катодом. Вторым электродом (анодом) является ртуть, находящаяся на дне электрохимической ячейки. На электроды от внешнего источника подают постоянное по знаку, но постепенно увеличивающееся по величине напряжение.

Через ячейку с исследуемым раствором идет постоянный ток. Зависимость силы тока от величины приложенного напряжения называют *вольтамперной кривой* или *полярограммой*. Если бы на поверхности электродов не шли окислительно-восстановительные реакции, вольтамперная кривая представляла бы собой (в соответствии с законом Ома) прямую линию. Но на реальных вольтамперных кривых Гейровский обнаружил ступени (*полярографические волны*). Положение и высота каждой волны хорошо воспроизводились при повторении опытов и зависели от состава раствора.

Гейровский установил, что каждая из полярографических волн соответствует восстановлению одного из растворенных веществ-окислителей (в частности, компонентов анализируемой пробы). Такие вещества называли *деполяризаторами*. Ими могли быть катионы металлов или водорода, некоторые органические вещества, растворенный кислород, а также молекулы воды. Если в растворе есть несколько деполяризаторов-окислителей с разными потенциалами восстановления, то при постепенном увеличении напряжения, подаваемого на ячейку, они будут вос-

становливаются последовательно, и на кривой зависимости силы тока от напряжения появятся не одна, а несколько волн.

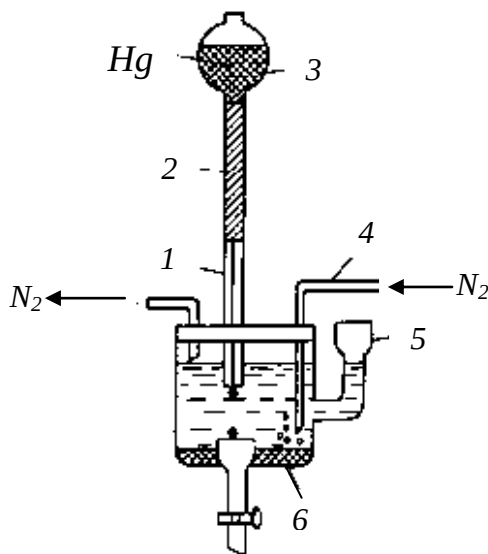


Рис. 8.1. Простейшая полярграфическая ячейка: 1 – стеклянный капилляр; 2 – полиэтиленовый шланг; 3 – груша с металлической ртутью; 4 – стеклянная трубочка с оттянутым концом для ввода азота; 5 – воронка для смены раствора; 6 – донная ртуть (Hg-анод)

Вольтамперные кривые. Рассмотрим вольтамперную кривую раствора (рис. 8.2.), содержащего один деполаризатор, например, ионы Cd^{2+} .

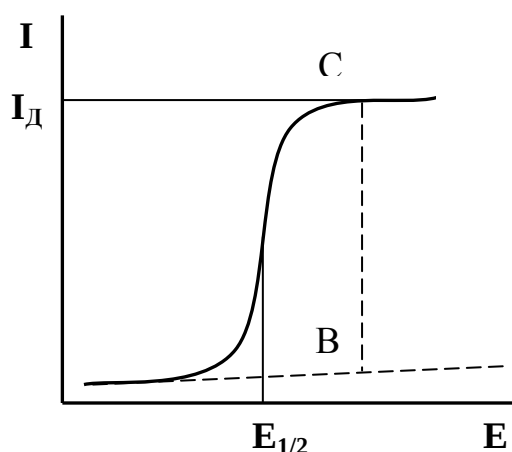


Рис. 8.2. Полярграмма раствора $Cd(NO_3)_2$:

$I_{д}$ – диффузионный ток, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны

Высота волны, отрезок ВС, зависит от концентрации ионов в растворе, а величина потенциала полуволны $E_{1/2}$ – значения напряжения, соответствующего половине высоты поля-

рографической волны, — является качественной характеристикой, которая зависит только от природы иона. Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения. Этот постоянный ток, контролируемый диффузией, называют *диффузионным* и обозначают I_d . Таким образом, по величине $E_{1/2}$ можно провести качественный анализ, т.е. установить, какие ионы присутствуют в растворе, а по высоте волны, представляющей собой величину предельного диффузионного тока — узнать, какова их концентрация. Для нахождения концентрации иона в исследуемом растворе предварительно строят градуировочный график по ряду стандартных растворов с точно известными концентрациями (рис. 8.3).

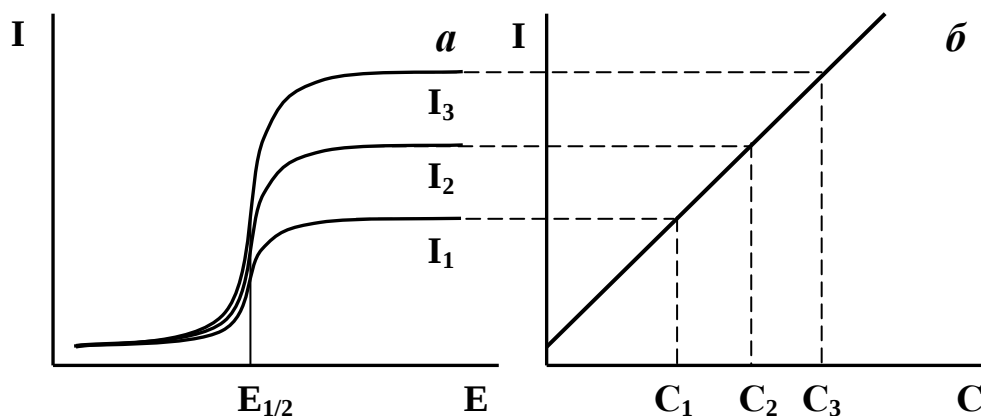


Рис. 8.3. Полярограммы растворов $Cd(NO_3)_2$ разной концентрации (а) и градуировочный график для определения концентрации ионов Cd^{2+} (б)

Для стандартных условий значения $E_{1/2}$ разных деполаризаторов приведены в справочной литературе. Эти данные можно использовать в качественном анализе для идентификации деполаризаторов. Значения $E_{1/2}$ также используют, чтобы оценить возможность раздельного определения нескольких деполаризаторов.

Например, в нейтральной среде потенциалы полуволн цинка и никеля почти совпадают; значит, раздельное определение этих ионов в их смеси невозможно (на полярограмме смеси будет лишь одна волна, соответствующая суммарной концентрации катионов никеля и цинка). А вот в среде аммиачного буферного раствора потенциалы полуволн тех же ионов

различаются почти на 0,4 В, так как процесс восстановления Zn^{2+} из-за комплексообразования смещается в более отрицательную область. В этих условиях на вольтамперной кривой будут наблюдаться две волны, и раздельное определение цинка и никеля окажется вполне возможным.

Применение полярографии в анализе. Достоинства и недостатки полярографии как аналитического метода

Еще в 1925 году Гейровский и Шиката сконструировали самопишущий **полярограф**, и этот прибор сразу же стал применяться в аналитических лабораториях, преимущественно для определения малых количеств меди, свинца, кадмия, цинка и других металлов в сплавах и минералах. Длительные и трудоемкие операции предварительного разделения компонентов теперь не требовались. Можно было порознь определять различные формы одного и того же элемента (например, Cr^{3+} и CrO_4^{2-}). Позднее полярографию стали использовать еще шире – для определения неметаллов и органических веществ. Метод вызвал всеобщий интерес, ведь полярограф был первым автоматизированным аналитическим прибором, пригодным для многоэлементного анализа – как качественного, так и количественного – самых разных объектов. Классическая полярография давала очень высокую сходимость результатов. Метод был селективным, чувствительным (нижняя граница определяемых концентраций – 10^{-5} - 10^{-6} М) и глубоко обоснованным в теоретическом отношении.

Современные полярографы имеют гораздо бóльшие возможности, чем полярограф Гейровского. В частности, кроме обычных вольтамперных кривых, они позволяют регистрировать производные этих кривых, например, в координатах $\frac{dI}{dE} - f(E)$. В этом случае на полярограмме смеси деполаризаторов наблюдается ряд пиков. Положение каждого пика совпадает с потенциалом полуволны на обычной полярограмме, а высота пика пропорциональна концентрации соответствующего деполаризатора. При таком способе регистрации повышается селективность анализа – можно идентифицировать и раздельно определять компоненты, потенциалы полуволн которых отли-

чаются всего на 0,06 В. Что касается правильности и сходимости, то эти параметры остаются примерно такими же, как и в классическом варианте полярографии.

В 50-х годах XX века практически одновременно возникло несколько «неклассических» вольтамперометрических методов. От обычной полярографии они отличались и по виду рабочего электрода, и по способу измерения аналитического сигнала. К их числу относят амперометрическое титрование, дифференциальную и осциллографическую полярографию, инверсионную вольтамперометрию, переменноточковую вольтамперометрию и некоторые другие методы. Наиболее широко в исследовательских и контрольно-аналитических лабораториях применяют амперометрическое титрование и инверсионную вольтамперометрию (ИВА).

Амперометрическое титрование

Этот метод, разработанный известным американским аналитиком И. Кольтгофом, обеспечивает высокую точность анализа. В анализируемый раствор помещают два электрода и подают на них напряжение, вызывающее появление предельного диффузионного тока. На рабочем электроде происходит восстановление (либо окисление) определяемого компонента, но так как сила тока невелика, заметного снижения концентрации компонента за счет электрохимического процесса не происходит. Затем в раствор начинают вводить подходящий титрант, который реагирует с определяемым веществом. Предельный диффузионный ток при этом снижается, вплоть до достижения точки эквивалентности (т.э.). После т.э. ток, идущий через ячейку, уже не меняется (рис. 8.4 а). По перегибу кривой амперометрического титрования находят конечную точку титрования, а затем рассчитывают результат определения по обычным формулам титриметрического анализа с использованием эквивалентного объема титранта ($V_{ЭКВ}$).

Создавать аналитический сигнал, меняющийся в ходе титрования, может как определяемое вещество (рис. 8.4 а), так и титрант (рис. 8.4 б), а также продукт взаимодействия титранта с определяемым компонентом (рис. 8.4 в). В этих случаях

будут наблюдаться линейные участки на кривых титрования, но форма зависимости будет разной.

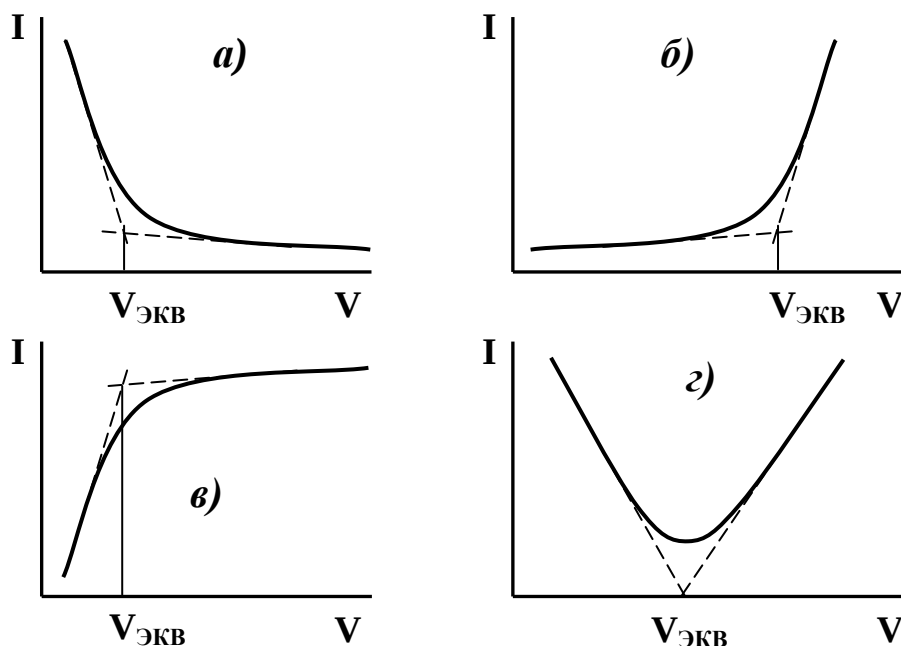


Рис. 8.4. Кривые амперометрического титрования

В некоторых случаях аналитический сигнал могут создавать сразу два участника основной реакции. Например, на электроде могут окисляться и определяемое вещество, и титрант. Тогда кривая титрования будет соответствовать кривой на рис. 8.4 г.

Амперометрическое титрование – более простой и универсальный метод, чем классическая полярография. Таким способом можно определять даже те вещества, которые не окисляются и не восстанавливаются на электродах. Метод весьма селективен. Высокая точность при измерении предельного диффузионного тока не требуется, важен лишь характер его изменения в ходе титрования. Тем не менее, амперометрическое титрование как метод анализа дает высокую точность, но чувствительность этого метода не выше, чем у классической полярографии.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)

Этот метод детально разработан советскими электрохимиками-аналитиками, в частности А.Г. Стромбергом и его учениками. Так как метод ИВА не требует применения больших

количеств ртути, он сравнительно безопасен. ИВА включает операцию предварительного концентрирования определяемого элемента (как правило, металла). Поэтому нижняя граница определяемых содержаний в этом методе составляет 10^{-9} - 10^{-10} М, что на несколько порядков ниже, чем в классической полярографии.

Чтобы провести анализ, пробу переводят в раствор, а затем при постоянном перемешивании ведут электролиз этого раствора. В качестве катода при этом используют неподвижную каплю ртути. В простейшем случае продолжительность электролиза выбирают так, чтобы все катионы определяемого металла успели восстановиться на катоде и накопиться там в виде амальгамы. Затем полярность электродов меняют, капля ртути становится анодом, начинается быстрый процесс анодного растворения накопившегося металла. Возникает ток растворения, который и является аналитическим сигналом. Его величина пропорциональна концентрации металла в капле. Так как объём капли во много раз меньше объёма исходного раствора, концентрация определяемого металла в капле во много раз больше начальной. Во столько же раз усиливается аналитический сигнал.

Кроме высокой чувствительности, метод ИВА обладает и другими достоинствами. Можно одновременно накопить на катоде (в капле ртути) сразу несколько металлов, а затем раздельно регистрировать токи их анодного растворения (на полярограмме наблюдают несколько пиков при разных потенциалах). По положению пиков можно опознать соответствующие металлы, а по высоте или площади пиков – рассчитать содержание каждого металла в исходной пробе. Такой способ анализа обычно применяют для селективного определения следовых количеств токсичных тяжелых металлов (свинец, кадмий и др.) в воде и пищевых продуктах, а также для контроля микропримесей в химических реактивах и полупроводниковых материалах. Точность инверсионной вольтамперометрии немного уступает точности классической полярографии, но вполне достаточна для решения многих химико-аналитических задач.

✎ Контрольные вопросы и задачи

1. На каком законе основывается кулонометрический анализ?
2. Сформулируйте объединенный закон Фарадея.
3. Запишите электродные процессы и вычислите массу восстановившегося на катоде металла, если электролизу подвергается раствор хлорида железа (II). Сила тока 15 А, время электролиза 30 минут, выход по току 100%. Анод инертный.
4. Запишите электродные процессы и вычислите массу восстановившегося на катоде металла, если электролизу подвергается раствор сульфата никеля (II). Сила тока 6 А, время электролиза 1 час, выход по току 95%. Анод инертный.
5. Как выполняют количественный анализ методом прямой кулонометрии?
6. Сущность кулонометрического титрования. Нахождение конечной точки титрования.
7. Какова чувствительность кулонометрических определений?
8. На чем основаны методы вольтамперометрии?
9. Сущность полярографии. Ртутный капающий электрод.
10. Что называют полярографической волной, потенциалом полуволны, предельным диффузионным током?
11. Каковы условия амперометрического титрования?
12. Каковы виды амперометрических кривых титрования? Чем обусловлен вид графика? Как находят конечную точку титрования?
13. Каким образом осуществляют идентификацию деполяризаторов с помощью вольтамперограммы?
14. В чем сущность инверсионной вольтамперометрии?
15. Области применения кулонометрии и вольтамперометрии.

Лекция №9. ХРОМАТОГРАФИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Введение

Хроматография (от греч. *chroma*, родительный падеж *chromatos* – «цвет, краска») – это метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано главным образом на различной *сорбируемости* компонентов смеси. Немаловажное значение имеют также различия в *растворимости*, *диффузии* и других *физико-химических свойствах*. При хроматографировании подвижная фаза, содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу.

Метод хроматографии был разработан русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция для разделения пигментов растительного происхождения – хлорофиллов (рис. 9.1.).

Профессор Цвет поместил в стеклянную трубку тонко измельченный порошок чистого мела, смочил его бензолом, налил сверху небольшое количество раствора хлорофилла, извлеченного из свежего листа (самый верхний слой порошка, конечно, сразу окрасился в зеленый цвет), и стал медленно, по каплям подливать в трубочку с мелом бензол. По мере того как окрашенный слой промывался бензолом, зеленое колечко вслед за растворителем начало передвигаться вниз по трубке. Потом (в этом-то и заключалось замечательное открытие Цвета) оно стало постепенно разделяться с образованием окрашенных колец! Появилась узкая желтая полоска, она двигалась по трубке наиболее медленно, ее опередила желто-зеленая полоса, перед которой шла широкая зелено-синяя полоса, три желтые, и в самом низу двигалась еще одна полоса, серо-стального цвета. Тщательный анализ показал, что над верхней желтой полоской располагалась еще одна - бесцветная. Своим опытом Цвет доказал, что хлорофилл имеет сложное строение,

и эта работа легла в основу нового физико-химического метода – *хроматографии*. Компоненты вещества, подобно световым лучам в спектре, расположились друг за другом в столбе порошка в виде окрашенных полос. Это явление было названо *хроматограммой*.

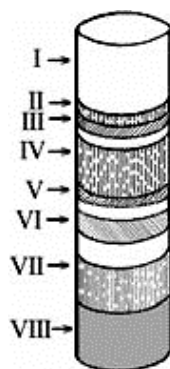


Рис. 9.1. Хроматограмма хлорофиллов (Опыт М. С. Цвета)

Слои: I – бесцветный, II – *ксантофилл b* (жёлтый);
 III – *хлорофиллин b* – (жёлто-зеленый); IV – *хлорофиллин* (зелёно-синий) V – *ксантофилл* (жёлтый); VI – *ксантофилл a'* (жёлтый);
 VII – *ксантофилл a* (жёлтый); VIII – *хлорофиллин* (серо-стальной)

Первое сообщение о разработке метода хроматографии было сделано Цветом 30 декабря 1901 года на XI Съезде естествоиспытателей и врачей в С.-Петербурге. Первая печатная работа по хроматографии была опубликована в 1903 году, в журнале «Труды Варшавского общества естествоиспытателей». Впервые термин «хроматография» появился в двух печатных работах Цвета в 1906 году, опубликованных в немецком журнале «Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft». В 1907 году Цвет демонстрирует Немецкому Ботаническому обществу образец *хроматографа* – прибора для осуществления процесса хроматографии.

В 1910-1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался.

В 1952 году английским ученым Дж. Мартину и Р. Синджу была присуждена Нобелевская премия по химии за создание метода распределительной хроматографии. В предложенном ими методе разделение происходит за счет разной растворимости веществ в неподвижной фазе, как правило, химически привитой к поверхности неподвижного носителя, и в подвижной фазе –

растворителе. Этот метод разделения сейчас наиболее популярен, особенно в случае, когда привитая фаза представляет собой неполярный алкильный остаток от C_8 до C_{18} , а подвижная фаза более полярна, например смесь метанола или ацетонитрила с водой.

С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов.

Это наиболее распространённый, надёжный и универсальный приём разделения самых разнообразных смесей. Поскольку хроматографические процессы зависят также от природы и концентрации веществ, хроматография является важным методом их идентификации и определения.

Термины и определения

СОРБЕНТ – твердое вещество, жидкость или их смеси, способные поглощать или удерживать газы, пары или растворенные вещества и используемые в хроматографии в качестве неподвижной фазы.

АДСОРБЕНТ (неподвижная фаза) – твердый сорбент, концентрирующий на своей поверхности газы, пары или растворенные вещества. Адсорбентом заполнена хроматографическая колонка, в которой происходит разделение смеси веществ на отдельные компоненты.

ПРОБА – аликвота анализируемой смеси, вводимая в хроматограф.

АДСОРБАТ – компонент пробы, индивидуальное соединение, введённое в хроматографическую колонку.

ЭЛЮАТ – раствор, выходящий из хроматографической колонки.

ЭЛЮЕНТ (подвижная фаза) – растворитель или смесь растворителей, предназначенная для прокачки анализируемой смеси через хроматографическую колонку.

ХРОМАТОГРАММА – кривая, описывающая зависимость аналитического сигнала, функционально связанного с концентрацией анализируемых веществ в элюате, от времени элюирования (рис. 9.2). Хроматограммой (с точки зрения аппаратурно-

го оформления) можно назвать зависимость отклика детектора хроматографа от времени прохождения элюата через ячейку детектора. Хроматограмма состоит из ряда пиков, каждый из которых при полном разделении соответствует одному компоненту анализируемой пробы. Площадь S или высота пика h пропорциональны концентрации компонента в элюате.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ включают тип и марку используемого хроматографа, размеры хроматографической колонки и марку используемого в ней адсорбента, состав и расход элюента, тип элюирования (изократический или градиентный), объем пробы, тип детектора и условия детектирования, температуру окружающей среды или термостата колонок.

ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ВЕЩЕСТВА (τ) – время пребывания адсорбата в хроматографе. На практике время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимальной амплитуды хроматографического пика адсорбата (см. рис. 9.2).

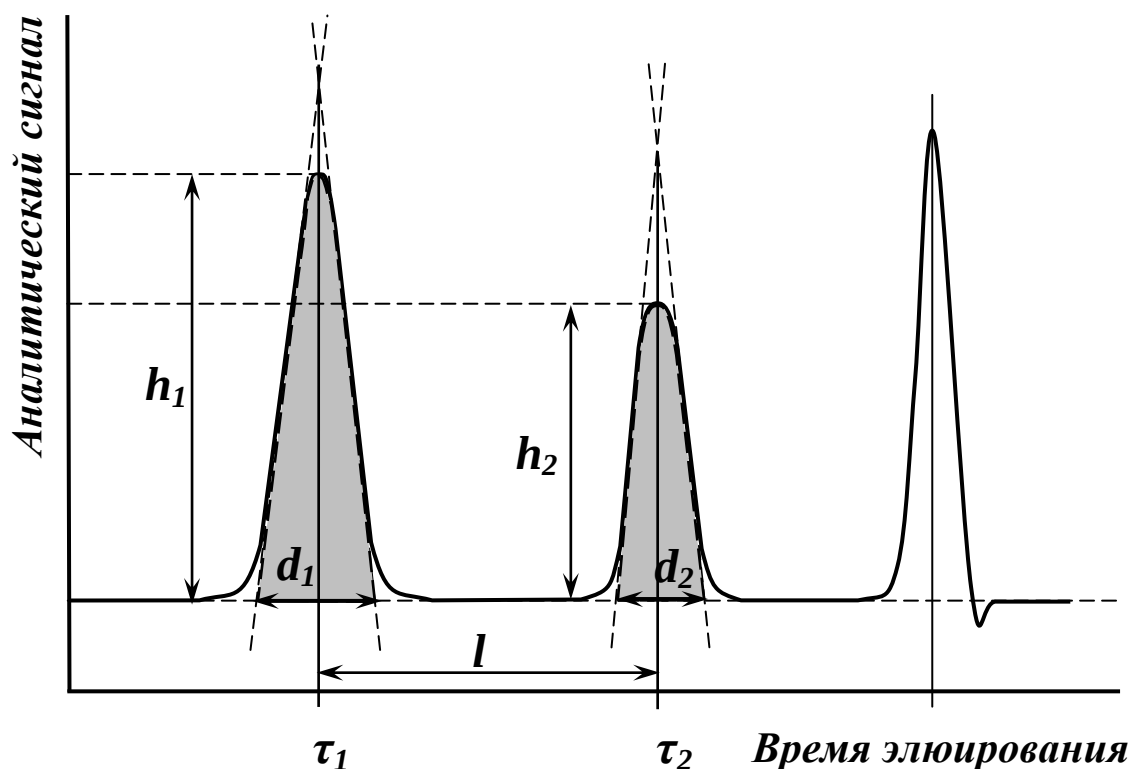


Рис. 9.2. Хроматограмма

Каждое вещество при одних и тех же хроматографических условиях имеет свое время удерживания. Это положение являет-

ся основой идентификации (качественного анализа) компонентов разделяемой смеси по временам удерживания при жёстком соблюдении постоянства условий эксперимента.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ – это способность хроматографической системы (сорбента и элюента) разделить данную пару соединений. В общем случае такая способность является результатом межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе.

РАЗРЕШЕНИЕМ R называется отношение расстояния между соседними максимумами к средней арифметической ширине обоих пиков у основания. Например, средняя ширина двух пиков на рис. 9.2: $\bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, разрешение этих пиков при

расстоянии между ними l составит $R = \frac{l}{\bar{d}}$. Для количественного анализа достаточно разрешения $R=1$, так как в этом случае перекрывается не более 2% площади пиков.

Классификация видов хроматографии

По агрегатному состоянию фаз

- ***Газовая хроматография.***

В газовой хроматографии элюент находится в газообразном состоянии. Неподвижная фаза может быть жидкой или твердой, в соответствии с этим различают два вида:

- газ-жидкостная хроматография;
- газ-твёрдофазная хроматография.

- ***Жидкостная хроматография.***

Жидкостная хроматография подразумевает нахождение элюента в жидком состоянии. Неподвижная фаза может быть жидкой, твердой или находиться в гелеобразном состоянии, в соответствии с этим различают три вида:

- жидкостно-жидкостная хроматография;
- жидкостно-твёрдофазная хроматография;
- жидкостно-гелевая хроматография.

- *Сверхкритическая флюидная хроматография.*

Сверхкритическим флюидом (СКФ) – называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки является сверхкритическим флюидом. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии – промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Так, СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, и низкой вязкостью, как и газы. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное между жидкостью и газом значение. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах. Наибольший интерес и распространение в связи с определёнными свойствами получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода.

По механизму взаимодействия

- *Распределительная хроматография.*
- *Ионообменная хроматография.*
- *Адсорбционная хроматография.*
- *Эксклюзионная хроматография.*
- *Гель-хроматография.*
- *Осадочная хроматография.*
- *Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография.*

По цели проведения

- *Аналитическая хроматография.*
- *Препаративная хроматография.*
- *Промышленная хроматография.*

По способу ввода пробы

- *Элюентная хроматография (проявительная, редк. элютивная.)*

Наиболее часто используемый вариант проведения аналитической хроматографии. Анализируемую смесь вводят в поток элюента в виде импульса. В колонке смесь разделяется на отдельные компоненты, между которыми находятся зоны подвижной фазы.

- *Фронтальная хроматография.*

Смесь непрерывно подают в колонку, при этом на выходе из колонки только первый, наименее удерживаемый компонент, можно выделить в чистом виде. Остальные зоны содержат два и более компонента. Родственный метод – твёрдофазная экстракция (сорбционное концентрирование).

- *Вытеснительная хроматография.*

В колонку после подачи разделяемой смеси вводят специальное вещество-вытеснитель, которое удерживается сильнее любого из компонентов смеси. Образуются примыкающие друг к другу зоны разделяемых веществ.

По расположению неподвижной фазы

- *Колоночная хроматография.*

В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки – колонки, а подвижная фаза (газ или жидкость) движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Именно в колонке происходит разделение компонентов исследуемой смеси. Анализировать можно как расположение зон распределения компонентов в сорбенте, так и последовательность и концентрацию компонентов в элюате на выходе из колонки. В последнем случае хроматограмма представляет собой зависимость аналитического сигнала, регистрируемого детектором, от времени элюирования.

Различают *набивные* (диаметром более 2 мм) и *капиллярные* (диаметром менее 0.1 мм) колонки. В капиллярной хроматографии тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. Колонка характеризуется несколькими параметрами: эффективностью, селективностью и ёмкостью. *Эффективность* является мерой концентрирования вещества в

определенной области пространства при его движении вдоль колонки и тесно связана с числом «*теоретических тарелок*» – воображаемых участков по длине колонки, в каждом из которых как бы достигается термодинамическое равновесие фаз. Чем меньше диаметр колонки, тем меньше размытие пиков в результате диффузии и, соответственно, тем выше эффективность. Как правило, число «теоретических тарелок» в современных капиллярных колонках очень велико – несколько десятков тысяч. Это позволяет при правильном подборе селективности неподвижной фазы в подавляющем большинстве случаев разделить все индивидуальные компоненты любой, даже самой сложной, смеси.

Селективность характеризует степень удерживания веществ разной природы в неподвижной фазе. Обычно её выражают через относительное удерживание пары критически важных компонентов пробы (отношение их приведённых времён удерживания). Если это отношение больше 1, то пики могут быть разделены. Селективность колонки зависит от характера взаимодействия определяемого вещества и неподвижной фазы.

Ёмкость колонки связана с ее физическими размерами и определяет максимальный объем пробы, который можно ввести в колонку. Ёмкость набивных колонок значительно больше, чем капиллярных.

- *Плоскостная хроматография.*

Плоскостная хроматография подразделяется на *тонкослойную* и *бумажную*. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинку; в случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. В плоскостной хроматографии перемещение подвижной фазы (чаще всего жидкости) происходит благодаря капиллярным силам. Хроматограммой является расположение зон на хроматографическом носителе после завершения разделения.

Виды хроматографов

Хроматографы – приборы или установки для хроматографического разделения и анализа смесей веществ. Основными

частями хроматографа являются: система для ввода исследуемой смеси веществ (пробы); хроматографическая колонка; детектирующее устройство (детектор); системы регистрации и термостатирования; приспособления для взятия проб и приёмники для разделённых компонентов.

В соответствии с агрегатным состоянием используемой подвижной фазы существуют *газовые и жидкостные* хроматографы. В подавляющем числе хроматографов реализуется проявительный вариант хроматографии. В газовом хроматографе газ-носитель из баллона через регуляторы расхода и давления непрерывно с постоянной или переменной скоростью подаётся в хроматографическую колонку-трубку (диаметром 2-5 мм и длиной 1-10 м), заполненную сорбентом и помещённую в термостат, позволяющий поддерживать заданную температуру (вплоть до 500 °С). Ввод газообразной (1-50 см³) и жидкой (несколько мкл) пробы осуществляется либо вручную (газовым шприцем или микрошприцем), либо автоматически – при помощи микродозаторов. В хроматографической колонке происходит разделение исходной многокомпонентной смеси на ряд бинарных смесей, состоящих из газа-носителя и одного из анализируемых компонентов. Бинарные смеси в определённой последовательности, зависящей от сорбируемости компонентов, поступают в детектор. В результате происходящих в детекторе процессов (изменения теплопроводности, ионизационного тока и др.) фиксируется изменение концентрации выходящих компонентов; преобразованные в электрический сигнал, эти процессы записываются в виде выходной кривой (хроматограммы).

Наиболее распространённые детекторы газовых хроматографов – *термокондуктометрические* и *ионизационные* (таблица 9.1). Типичным примером первых является детектор по теплопроводности (*катарометр*), в мостовую цепь которого включены две ячейки для измерения теплопроводности; через них протекают потоки чистого газа-носителя и бинарная смесь. Теплопроводность последней отличается от теплопроводности чистого газа-носителя; поэтому при прохождении бинарной смеси через чувствительный элемент детектора – нагретую спираль с сопротивлением 10-80 Ом - меняются температура и сопротивление спирали в зависимости от концентрации компонента.

Такой детектор позволяет определять концентрации веществ в пределах 10^{-1} – $10^{-2}\%$.

Таблица 9.1

**Основные характеристики
детекторов газовой хроматографии**

Детектор	Предел обнаружения, г/мл	Область применения
Пламенно-ионизационный	$2 \cdot 10^{-12}$	Органические соединения, содержащие группы С-Н
Термоионный	$1 \cdot 10^{-13}$ (по азоту) $5 \cdot 10^{-14}$ (по фосфору)	Селективное определение азот-, фосфор- и галогенсодержащих соединений
Фотоионизационный	$2 \cdot 10^{-13}$	Различные классы органических соединений, в т.ч. алифатические углеводороды
Электронозахватный	$5 \cdot 10^{-14}$	Вещества с сильным сродством к электрону, в частности полигалогенсодержащие соединения, в т.ч. пестициды, полихлорированные бифенилы; полиароматические металлорганические и серосодержащие соединения, нитрилы
Пламенно-фотометрический	$1 \cdot 10^{-11}$ (по сере) $1 \cdot 10^{-12}$ (по фосфору)	Серо- и фосфорсодержащие органические соединения и некоторые другие элементы
Катарометр	$2 \cdot 10^{-7}$	Органические соединения и неорганические газы
ИК-спектрофотометр с фурье-преобразователем	200 пг/мл – 40 нг/мл	Исследование смесей неизвестного состава
Масс-спектрометр	10 пг/мл	Исследование смесей неизвестного состава

Главной частью ионизационных детекторов является камера, где происходит ионизация молекул, попадающих в неё с потоком газа-носителя из хроматографической колонки. Ионизацию исследуемых веществ осуществляют в пламени водорода, метастабильными атомами аргона или гелия, медленными электронами и т.д. Ионы под воздействием приложенного напряжения перемещаются в ионизационной камере, что приводит к образованию электрического тока. Ионизационные детекторы позволяют определять концентрации веществ в пределах 10^{-4} – $10^{-7}\%$.

Термокондуктометрические и ионизационные детекторы характеризуются чувствительностью (минимально определяемая концентрация вещества), селективностью (способность избирательно определять в смеси отдельные компоненты), прямой зависимостью сигнала от концентрации.

Жидкостная хроматография предназначена для разделения сложных смесей веществ на отдельные компоненты и проведения качественного и количественного анализа компонентов разделяемой смеси. В жидкостных хроматографах в качестве подвижной фазы используются жидкости. Любой жидкостный хроматограф состоит из следующих частей (рис. 9.3): 1 – насос, 2 – узел ввода пробы, 3 – хроматографическая колонка, 4 – детектор, 5 – регистратор (самописец, интегратор или компьютер); 6 – термостат колонок, 7 – узел подготовки элюента с ёмкостями, 8 – слив элюата или коллектор фракций.

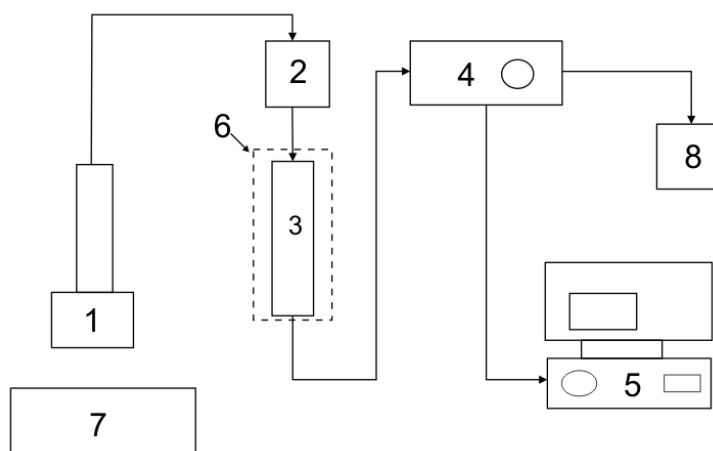


Рис. 9.3. Схема хроматографа

Принцип действия хроматографа заключается в следующем: раствор анализируемой смеси с помощью **узла ввода пробы** вводится в верхнюю часть **хроматографической колонки**. С помощью **насоса** анализируемая смесь прокачивается **элюентом** (подвижная фаза) через хроматографическую колонку, в которой происходит разделение смеси на отдельные вещества (компоненты). Вытекающий из колонки **элюат**, содержащий отдельные компоненты разделяемой смеси, анализируется **детектором**, показания которого в виде **хроматограммы** выводятся на **регистратор** (самописец, интегратор или компьютер).

Таблица 9.2

**Основные характеристики
детекторов жидкостной хроматографии**

Детектор	Предел обнаружения, г/мл	Область применения
УФ-фотометрический	$1 \cdot 10^{-10}$	Вещества, поглощающие в УФ-области спектра
Рефрактометрический	$1 \cdot 10^{-7}$	Универсальный
Кондуктометрический	$5 \cdot 10^{-9}$	Кислоты, основания, соли, а также нитропроизводные органических соединений, галогенпроизводные ароматических соединений и сульфоамиды при содержании их в анализируемой пробе 0,2-10 нг
Полярографический	$1 \cdot 10^{-12}$	Электроактивные соединения

В жидкостном хроматографе в качестве детектирующего устройства главным образом используют проточный рефрактометр, включаемый по дифференциальной схеме, или детектор

поглощения в ультрафиолетовой области, а также другие виды детекторов (таблица 9.2). Подачу подвижной фазы – растворителя – осуществляют при помощи беспульсационных систем (давление до 50 МН/м²), а ввод пробы - микрошприцем или переключающимся краном. Длина хроматографической колонки в жидкостном хроматографе не превышает 1 м. В целом детекторы жидкостных хроматографов обладают меньшей чувствительностью, чем детекторы газовых. Для точного измерения концентраций веществ детекторы калибруют по смесям известного состава.

Скорость и точность анализа в хроматографии во многом определяются правильным выбором рабочего режима детектора и условий эксперимента (тип сорбента, температура, скорость газа-носителя, длина хроматографической колонки и др.). Для ускорения анализа применяют программированное во времени изменение температуры колонки или расхода газа-носителя.

Контрольные вопросы и задачи

1. Кем был разработан хроматографический метод разделения смесей?
2. Что такое хроматография?
3. Какие виды хроматографических методов анализа вам известны?
4. Как классифицируются методы хроматографии?
5. Что такое хроматограмма?
6. По какому параметру можно идентифицировать вещества на хроматограмме?
7. Измеряя какие параметры на хроматограмме, можно осуществить количественный анализ компонентов разделяемой смеси?
8. Каков общий принцип работы хроматографа?
9. Какие виды детекторов применяют в хроматографах?
10. Какие виды хроматографов вам известны?

Лекция 10. ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

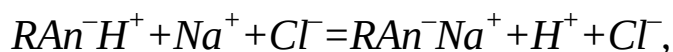
Ионообменная хроматография**Теоретические основы метода**

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, и ионов, входящих в состав ионообменника.

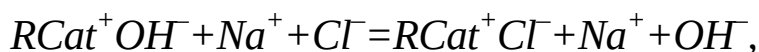
Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на неодинаковой способности их к обмену с ионами ионита.

Иониты, или **ионообменные смолы** – это высокомолекулярные соединения, состоящие из матрицы – углеводородной полимерной части, фиксированных положительно или отрицательно заряженных ионов, соединенных с матрицей ковалентными связями, и подвижных противоионов, заряд которых компенсирует заряд фиксированных ионов. Противоионы ионита – анионы или катионы – могут обмениваться на противоионы, находящиеся в растворе. Обмен представляет собой стехиометрический процесс. Иониты, содержащие положительно заряженные фиксированные ионы, называют **анионитами**, отрицательно заряженные фиксированные ионы – **катионитами**. Вид противоионов определяет ионную форму ионита. Если противоионами являются катионы H^+ , катионообменник находится в *кислой*, или *водородной* форме. Катионы металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) обуславливают *солевую* форму катионита. Если противоионами являются *ОН*-группы, анионообменник находится в *гидроксильной* форме.

Катионный обмен протекает по следующей схеме:



анионный обмен соответственно:



где R – матрица, An^- , Cat^+ – фиксированные отрицательно и положительно заряженные ионы.

Амфотерные (биполярные) иониты содержат в своей матрице и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты способны образовывать внутренние соли, которые диссоциируют в контакте с электролитами и связывают оба их компонента. Амфотерные иониты легко регенерируются водой.

Свойства и состав ионитов

Важнейшее свойство ионита – его обменная ёмкость. **Полная обменная ёмкость (ПОЕ) ионита** определяется числом фиксированных ионов (ионогенных групп), приходящихся на единицу объёма или массы сухого ионита при значениях pH, соответствующих его полной ионизации, размерность ПОЕ – ммоль/см³ (мг-экв/см³) или ммоль/г (мг-экв/г) соответственно. ПОЕ является величиной постоянной, не зависящей от состояния ионита и от природы противоиона. Таким образом, *обменная ёмкость определяет максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник.*

Другим важным свойством ионообменника является степень набухания. **Степенью набухания** (размерность мл/г) называют объём ионообменника (в мл), приходящийся на 1 г его в сухом виде.

Для ионов большого размера или амфолитов, например белков, вводят понятие «эффективная обменная ёмкость», которая зависит от размера молекулы амфолита, расстояния между ионогенными группами и степени доступности всего объёма матрицы ионообменника. Понятия ПОЕ и эффективной ёмкости могут не совпадать. Катионообменные смолы имеют ПОЕ около 4,4 ммоль/г, а анионообменные – 3,5-4,0 ммоль/г.

Хроматографические материалы, содержащие сульфатные или триалкиламмонийные группы, являются сильнокислотными катионообменниками и сильноосновными анионообменниками соответственно. Слабокислотные катионообменники и слабоосновные анионообменники получают на основе ионов карбоксилата –COO[–] или аммония –NH₃⁺ соответственно.

Матрица ионообменных смол, применяемых в хроматографии, представляет собой в основном сополимер стирола и дивинилбензола. Относительное содержание дивинилбензола, определяющее степень сшивки ионита, выражают в массовых

процентах дивинилбензола в мономерной смеси. Обычно добавляют 8-12% последнего. Чем больше содержание дивинилбензола, тем больше жёсткость, прочность полимера, селективность и тем меньше его набухаемость.

Существуют также жидкие органические ионообменники, представляющие собой не смешивающиеся с водой жидкости, физически нанесённые на пористые или поверхностно-пористые материалы. К жидким анионообменникам относятся высокомолекулярные амины или их соли, а к катионообменникам – эфиры фосфорной или фосфиновых кислот.

Подвижная фаза в ионообменной хроматографии

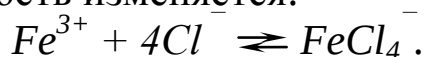
В качестве подвижной фазы (ПФ) в ионообменной хроматографии используют ионные растворы (водные растворы солей, кислот и оснований), т.е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости и обладающих способностью ионизировать соединения. Обычно работают с буферными растворами, поддерживающими определенные значения pH. Таким образом, подвижная фаза в ионообменной хроматографии должна обеспечивать растворимость различных солей и иметь свойства буферного раствора, необходимые для ионного обмена, контроля степени удерживания компонентов пробы и получения достаточной селективности разделения. Иногда в подвижную фазу (водные буферные растворы) добавляют небольшое количество смешивающихся с водой органических растворителей - метанола, этанола, ацетонитрила. Сила и селективность растворителя зависят от типа и концентрации буферных ионов и других солей, от значения pH и от вида и концентрации добавленных органических растворителей.

Теоретические основы разделения

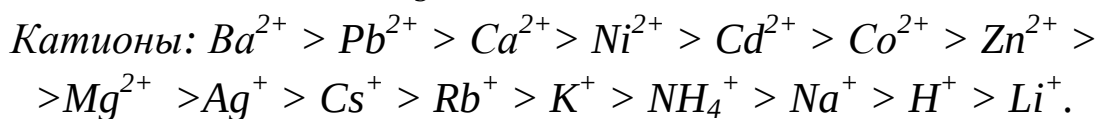
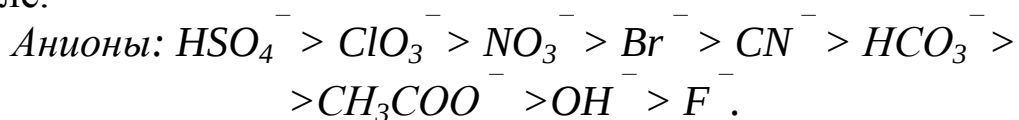
При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступить во взаимодействие с противоположно заряженными группами сорбента. Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для разделения любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы.

Ионы анализируемой пробы, слабо взаимодействующие с ионообменником, при наличии конкуренции будут непрочно удерживаться в колонке и первыми вымываться из неё, и наоборот, наиболее сильно удерживаемые ионы будут элюированы из колонки последними. Кроме ион-ионных взаимодействий на поверхности сорбента возникают вторичные взаимодействия неионной природы за счёт адсорбции или водородных связей сорбата с матрицей или за счёт ограниченной растворимости образца в подвижной фазе. Не всегда удерживание осуществляется только по ионообменному механизму. Поэтому при прогнозировании удерживания необходимо исходить не только из теоретических закономерностей ионообменной хроматографии, но и из эмпирических наблюдений. Разделение конкретных веществ зависит в первую очередь от выбора наиболее подходящего сорбента и подвижной фазы. В ионообменной хроматографии в качестве неподвижных фаз наряду с ионообменными смолами применяют и силикагели с привитыми ионогенными группами.

Для улучшения условий разделения в ионообменной хроматографии иногда используют лигандные комплексные ионы, при этом их полярность изменяется:



Противоионы связаны кулоновскими силами взаимного притяжения с ионообменными группами и экранируют их заряд. Электростатическое притяжение зависит от физической природы противоиона, его размеров и формы электронных оболочек. Одни противоионы при равенстве концентраций могут замещать в ионообменнике другие. Ниже приведены ряды противоионов в порядке уменьшения сродства к ионообменной смоле.



При изменении ионной формы смолы, а также, например, в присутствии органических растворителей, таких как ацетонитрил, может изменяться и объём ионита. Если смола умень-

шается в объёме, упаковка в колонке оседает, и образуется «мёртвый» объём наверху колонки, что сопровождается потерей эффективности. Если смола набухает, и упаковка в колонке увеличивается в объёме, то возрастает сопротивление в колонке, что значительно уменьшает скорость потока и может даже привести к разрушению сорбента. Невысокая стабильность ионогенных материалов является одним из недостатков ионообменной хроматографии, причем анионообменники менее стабильны, чем катионообменники. Для увеличения срока службы колонок используют предколонок, а также регенерацию колонок сильным электролитом – растворителем. Катиониты, например, регенерируют, обрабатывая 1 М раствором азотной кислоты, а затем продолжительно промывают растворителем, который будет использован в качестве подвижной фазы.

Удерживание в ионообменной хроматографии определяется распределением компонентов пробы между водной подвижной фазой и органической неподвижной с образованием в фазе ионита ионных пар в результате протекания реакции ионного обмена.

Распределение вещества между фазами зависит от силы электростатического взаимодействия заряженных ионизированных групп вещества с фиксированными группами ионообменника. Степень удерживания компонентов разделяемой смеси снижается с увеличением ионной силы подвижной фазы и увеличивается с возрастанием ионообменной ёмкости сорбента. Ионная сила подвижной фазы повышается с увеличением концентрации буферной смеси при сохранении неизменным рН или при добавлении соли.

Чаще всего в ионообменной хроматографии применяют следующие буферные растворы: ацетатный, фосфатный, цитратный, формиатный, аммиачный и боратный. Селективность разделения в ионообменной хроматографии зависит от концентрации и вида ионов в буферном растворе, природы органических растворителей, а также от рН среды. Ионообменное разделение можно проводить при повышенных температурах (40–60°C): чем выше температура, тем меньше вязкость подвижной фазы. Однако более высокие температуры вызывают снижение устойчивости ионитов. Биохимические пробы для сохранения натив-

ных структур и биологической активности следует разделять при низких температурах (4–20°C).

Добавка в подвижную фазу смешивающихся с водой органических растворителей (метанол, этанол, ацетонитрил, диоксан) действует следующим образом: элюирующая сила растёт, удерживание образца снижается. Эффект более выражен для менее полярных растворителей. Добавлением органических растворителей можно добиться также изменения селективности хроматографической системы.

Для повышения эффективности разделения необходимо снижать время удерживания компонентов путем повышения температуры, увеличения концентрации буферного раствора, снижения степени ионизации вещества за счёт изменения pH.

В настоящее время датчиками для ионообменной хроматографии являются спектрофотометрические (УФ-фотометрические), электрохимические детекторы (кондуктометры).

Практическое применение

Ионообменная хроматография целесообразна при разделении неорганических соединений с ионным и ковалентным полярным типами связи, а также высокополярных органических веществ, которые без перевода в производные не могут быть проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии. К таким соединениям относятся неорганические *кислоты, соли, щёлочи, аминокислоты, пептиды, гетероциклические основания, углеводы*. В агрохимическом анализе это определение важных ионов для питания растений, в экологическом мониторинге – катионов тяжёлых металлов, остатков удобрений и пестицидов.

Ионная хроматография

Модифицированным вариантом ионообменной хроматографии, применяемым для анализа органических и неорганических ионов, не поглощающих в УФ-свете, является *ионная хроматография* (ИХ). В этом методе обменное разделение ионов сочетают с кондуктометрическим детектированием.

Различают два основных варианта ионной хроматографии: одноколоночный и двухколоночный (рис.10.1).

При использовании одноколоночного варианта элюат из колонки непосредственно поступает в кондуктометрический детектор. Детектирование происходит на фоне относительно высокой фоновой электропроводности элюента (рис. 10.2).

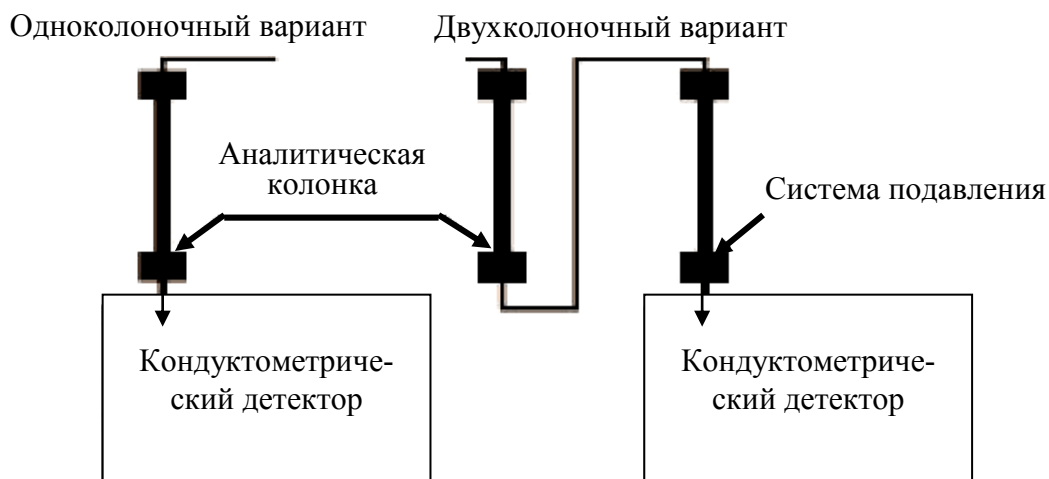


Рис. 10.1. Различные варианты ионной хроматографии

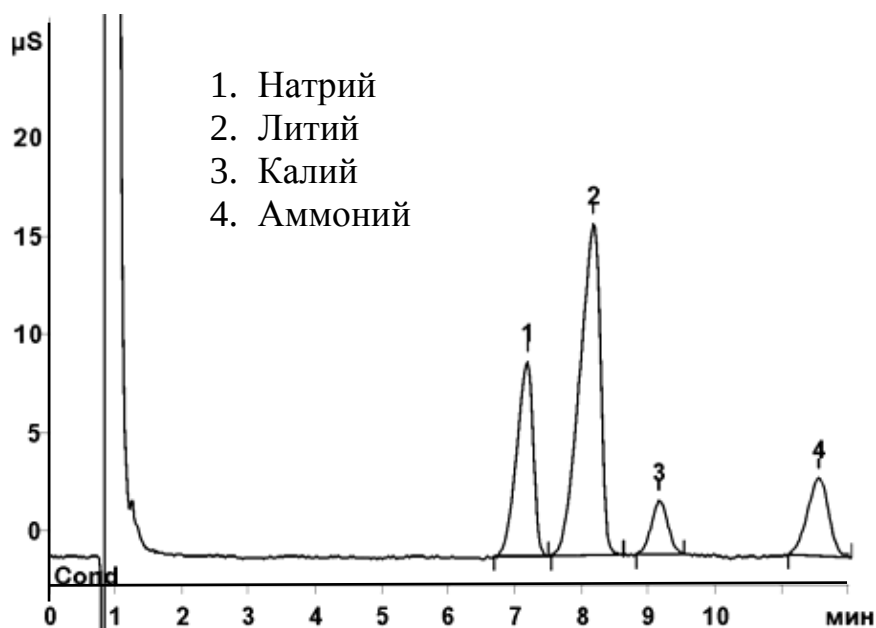


Рис. 10.2. Разделение катионов 1-ой группы на колонке Аквилайн C1P 150x4.6мм: элюент — 4 мМ р-р азотной кислоты, скорость потока — 1,5мл/мин; кондуктометрический детектор без подавления

Во двухколоночном варианте фоновую электропроводность подвижной фазы подавляют пропусканием её через специ-

альные системы подавления фоновой электропроводности с образованием малодиссоциирующих соединений. В самом простом варианте система подавления фоновой электропроводности элюента представляет собой подавительную колонку, заполненную ионообменником большой обменной ёмкости (см. рис.10.1). Процессы, происходящие в катионообменной подавительной колонке, используемой для анализа анионов методом двухколоночной ИХ, представлены на рисунке 10.3. В современном оборудовании применение подавительных колонок весьма ограничено из-за двух основных недостатков: необходимости периодической регенерации и наличия больших «мёртвых объемов», пагубно сказывающихся на всех параметрах разделения. Поэтому, в последнее время всё бóльшее распространение приобретают системы капиллярного мембранного подавления фоновой электропроводности. Принцип действия таких систем аналогичен подавительным колонкам, с той лишь разницей, что источником иона для подавления является не ионообменная смола, а раствор данного иона, находящийся во внешнем пространстве устройства. Внешнее пространство отделено от жидкостного тракта, по которому протекает элюент, полупроницаемой ионоселективной мембраной, представляющей собой модифицированные ионообменными группами фторопласты.



Рис. 10.3. Схема подавления фоновой электропроводности

Ионная хроматография имеет обширное практическое приложение. Кроме упомянутого выше практического применения ионообменной хроматографии, ИХ позволяет осуществлять контроль качества сырой воды, работы обессоливающих установок.

ИХ применяется на электростанциях при анализе качества пара, питательной воды, в анализе продувочной воды парогенераторов. В ядерной энергетике ионная хроматография используется для контроля радиоактивных выбросов и в анализе воды первого и второго контуров.

Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено рядом ее достоинств:

а) возможностью выявлять большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы;

б) высокой чувствительностью определения (до $1 \text{ мм}^3/\text{м}^3$ (млрд^{-1}) без предварительного концентрирования);

в) высокой селективностью и экспрессностью (можно определять 10 ионов за 10-15 минут, а при градиентном элюировании - 22 иона за 25 мин);

г) малым объемом анализируемой пробы (требуется не более 2 мл образца);

д) широким диапазоном определяемых концентраций.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Теоретические основы метода

В зависимости от конструктивных особенностей основных узлов хроматографов различают разные варианты жидкостной хроматографии. При использовании мелкодисперсных сорбентов и высоких давлений прокачивания элюента эффективность разделения резко возрастает. Такой вариант хроматографии носит название **высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)**.

Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до $4 \cdot 10^4$ кПа или 395 атм.) и мелкозернистых сорбентов (обычно 3-5 мкм, в настоящее время – до 1,8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа варьируется от 3 до 30 минут).

ВЭЖХ реализуется в двух вариантах: нормально-фазовом (НФ) и обращённо-фазовом (ОФ). В НФ ВЭЖХ используют полярный адсорбент и неполярный (или слабополярный)

элюент. Понятие «полярный» подразумевает наличие у адсорбента поверхностных групп, имеющих постоянный дипольный момент, или существование постоянного некомпенсированного поверхностного заряда. Наиболее распространённым полярным адсорбентом является силикагель, который представляет собой неорганический полимер состава $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с гидроксильными группами на поверхности. OH -группы имеют собственный дипольный момент и могут образовывать водородные связи. Кроме того, у поверхности силикагеля существует также некомпенсированный поверхностный заряд. В качестве неполярного элюента применяются жидкие углеводороды или смеси растворителей, где основой являются также углеводороды. Плавное увеличение элюирующей силы достигается добавкой таких веществ, как, например, этилацетат, диэтиламин, ацетонитрил, тетра-хлорметан, этиленгликоль и др. Разделяемые вещества при этом должны быть полярными.

В ОФ ВЭЖХ используются неполярный адсорбент и полярный элюент. В качестве адсорбентов обычно применяются силикагели, на поверхности которых привиты нормальные углеводородные цепочки с 8, 16 и 18 углеродными атомами. В обращённо-фазовом варианте ВЭЖХ используются в основном водно-метанольные, водно-ацетонитрильные или водно-ацетонитрило-метанольные элюенты, реже используются тетрагидрофуран и хлороформ. Разделяемые вещества при этом могут быть как полярными, так и неполярными.

Детекторами в ВЭЖХ служат обычно спектральные датчики – фотометрические или флуоресцентные, реже электрохимические – потенциометрические, амперометрические, кондуктометрические.

Спектрофотометрический детектор (СФД)

Принцип его действия основан на законе светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера. В спектрофотометрических детекторах выходным сигналом является оптическая плотность D . Зависимость $D(c)$ служит основой количественного анализа при использовании СФД, так как величина D прямо пропорциональна высоте или площади хроматографического пика.

Зависимость оптической плотности вещества от длины волны света ультрафиолетового диапазона (180-360 нм), проходящего через кювету с веществом, называется ультрафиолетовым (УФ) спектром поглощения. Считается, что УФ-спектры сугубо индивидуальны для каждого вещества. Поэтому с помощью СФД можно идентифицировать большое количество веществ различных классов, поглощающих ультрафиолетовый свет; все это делает СФД самым распространенным детектором для ВЭЖХ.

Флуориметрический детектор (ФД)

При облучении некоторых веществ УФ-светом возбуждённые молекулы этого вещества, возвращаясь в исходное состояние, производят собственное (вторичное или эмиссионное) излучение, сдвинутое в длинноволновую область по сравнению с возбуждающим УФ-излучением. Если молекулы вещества находятся в возбуждённом состоянии (при воздействии одноразовым импульсом УФ-излучения) в течение 10^{-8} - 10^{-9} с, то возникающее эмиссионное излучение называется ***флуоресцентным***, а описанное явление – ***флуоресценцией***.

Пусть монохроматическое УФ-возбуждающее излучение интенсивностью I_0 падает на кювету длиной b . Кювета заполнена раствором вещества с концентрацией C . Вещество способно поглощать монохроматический свет. Характеристикой способности к поглощению служит величина молярного коэффициента светопоглощения ε . Вещество излучает во всех направлениях от кюветы вторичное флуоресцентное излучение, сдвинутое по сравнению с возбуждающим в длинноволновую область, интенсивность F которого определяется уравнением:

$$F = K \cdot q \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C}),$$

где K – коэффициент, определяемый геометрией кюветы; q – квантовый выход.

На рис. 10.4 представлена схема флуориметрического детектора. УФ-излучение от лампы ДДС-30 1 через оптическую систему 2 попадает на дифракционную решётку 3. Поворотом дифракционной решётки нужное монохроматическое

излучение направляется через щель монохроматора 4 на кювету 5, к которой присоединена хроматографическая колонка 6. Анализируемое флуоресцирующее вещество, находящееся в кювете, даёт эмиссионное излучение, которое сферическим зеркалом 7 направляется через светофильтр 8, поглощающий ненужное излучение. Пройдя через светофильтр, эмиссионное излучение регистрируется фотоэлектронным умножителем 9. УФ-излучение, прошедшее через кювету, поглощается заглушкой 10. Предел детектирования для ряда флуоресцирующих веществ может достигать 10^{-12} г.

Природной флуоресценцией обладают полиядерные ароматические соединения, органические токсины, стероидные гормоны и ряд других соединений. Другие вещества переводят во флуоресцирующую форму путем добавления **derivatизационных** реагентов. **Дериватизация** – это получение производных анализируемого вещества, обладающих иными (лучшими с точки зрения используемого аналитического метода) свойствами (например, иными УФ-спектром, флуоресценцией, термической стабильностью, летучестью и пр.). ФД широко применяется при хроматографическом определении производных аминокислот.

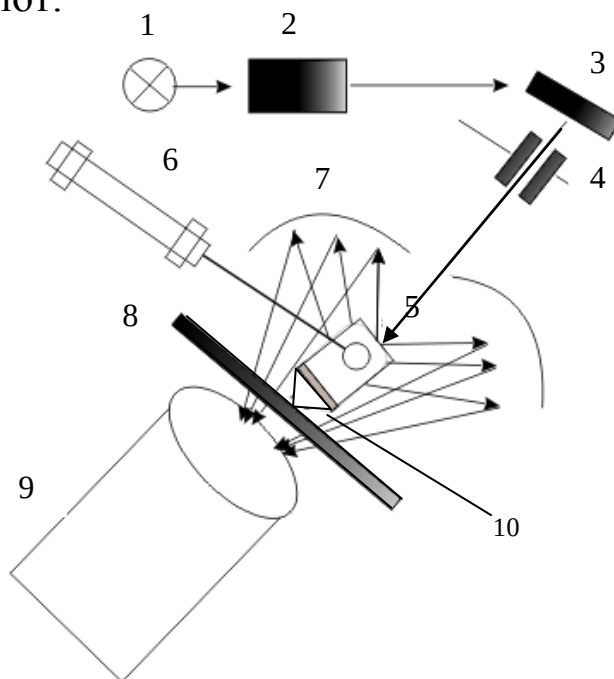


Рис. 10.4. Схема флуориметрического детектора

Качественный и количественный анализ смеси аминокислот методом ОФ ВЭЖХ

Метод основан на применении дериватизационного реагента AccQ Fluor (6-aminoquinolyl-N-hydrozysuccinimidyl carbamate), специально синтезированного для анализа аминокислот. AccQ Fluor представляет собой аминокислот-дериватизирующий химикат нового поколения. Процесс дериватизации очень прост и состоит в добавлении реагента с определённым pH к исследуемому образцу и последующем нагреве.

В лаборатории биологических анализов ВГАУ используется хроматограф системы "Breeze" фирмы "Waters", оборудованный специальной колонкой Water AccQ Tag, а также предколонкой Nova PackC18. Температура колонки – 37°C. Элюирование градиентное, скорость потока – 1мл/мин. Вытекающий из колонки элюат, содержащий отдельные компоненты разделяемой смеси аминокислот, анализируется флуориметрическим детектором ($\lambda_1=250$ нм, $\lambda_2=395$ нм). Также возможно использование УФ-детектора ($\lambda=248$ нм), однако чувствительность метода при этом будет ниже в 2–20 раз в зависимости от природы аминокислоты.

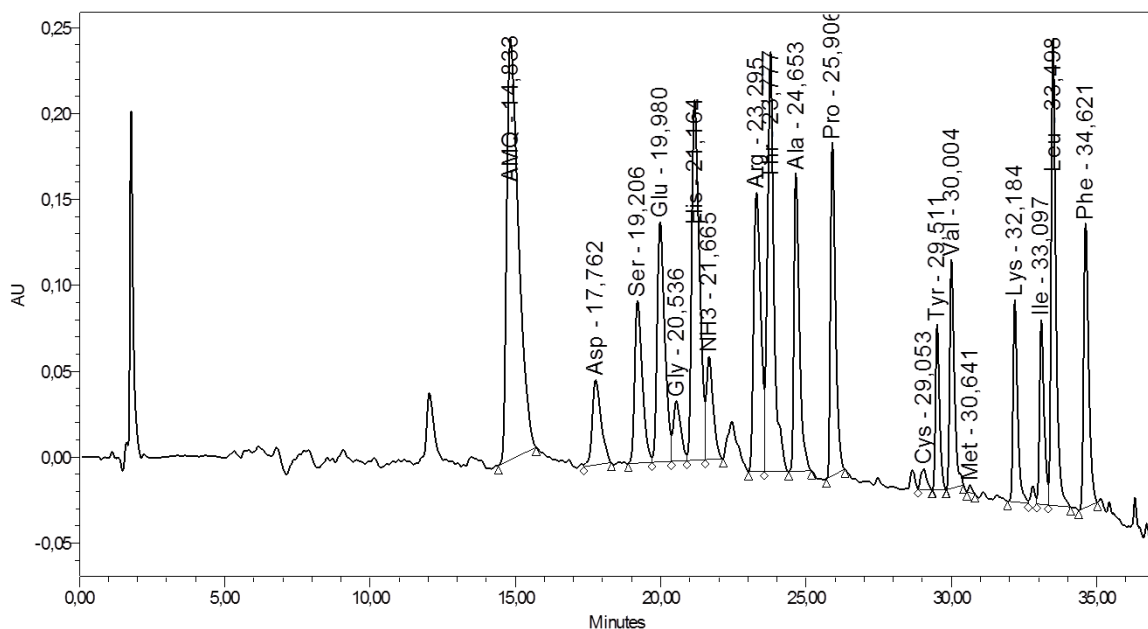


Рис. 10.5. Хроматограмма смеси аминокислот, полученная на хроматографе системы "Breeze" фирмы "Waters" в лаборатории биологических анализов ВГАУ

Результаты анализа в виде хроматограммы (рис. 10.5) выводятся на экран монитора и обрабатываются с помощью специальной компьютерной программы.

Бумажная хроматография

Теоретические основы метода

Бумажная хроматография (БХ) основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке растворителя. Бумажную хроматографию можно разделить на *распределительную, адсорбционную и ионообменную*, а также на *препаративную и аналитическую*. В распределительной бумажной хроматографии можно выделить нормальную и обращённо-фазовую хроматографию. В последнем случае неподвижная фаза более липофильна, чем подвижная, и данный метод применяется для разделения липофильных веществ.

Хроматограмма представляет собой проявляющиеся цветовые зоны, расположенные на хроматографической бумаге после завершения разделения. Метод относится к микроаналитическим и предназначен для разделения веществ, содержащихся в пробе в количествах 0,005-0,05 мг.

Количественное описание процесса разделения смеси методом бумажной хроматографии основано на различии в величинах коэффициентов распределения для разделяемых ионов:

$$K_{\text{распр}} = C_{\text{подв}} / C_{\text{неподв}},$$

где $C_{\text{подв}}$ – концентрация компонента (разделяемого иона) в подвижной фазе, $C_{\text{неподв}}$ – концентрация компонента в неподвижной фазе. Величина $K_{\text{распр}}$ зависит от природы компонента, подвижной и неподвижной фаз.

Для качественной оценки возможности разделения смеси компонентов используют величину R_f :

$$R_f = l_x / l_p,$$

где l_x и l_p – расстояние, пройденное веществом и фронтом растворителя соответственно; R_f – коэффициент, зависящий от применяемого

растворителя, сорта хроматографической бумаги, природы вещества и представляющий собой *отношение расстояния, пройденного пятном, к расстоянию, пройденному растворителем*.

Таблица 10.1

Значения коэффициента R_f для различных катионов

Катион	Al^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}
R_f	0,15	0,13	0,54	0,70	0,77	0,94	0,10	0,10	0,10

Один и тот же разделяемый компонент имеет постоянное значение R_f в разных смесях, если состав подвижной фазы не изменяется.

Требования к пробе. На долю каждого из определяемых компонентов должно приходиться не менее 10%. В объеме пробы должно содержаться 0,005-0,05 мг вещества.

Требования к бумаге. При распределительной БХ носителем неподвижной фазы является целлюлоза в виде листов бумаги, которая даже в высушенном виде содержит значительное количество связанной воды. Распределение происходит между связанной водой и растворителем. Для БХ применяется бумага высокого качества, которая может быть модифицирована в соответствии с поставленными задачами. В бумажной хроматографии применяют не любую, способную впитывать раствор бумагу, а хлопковую фильтровальную бумагу без добавок, однородную в направлении волокон и равномерную по толщине. Также используется бумага из стекловолокна, которая устойчива к коррозионно-активным реагентам и обладает низкой адсорбционной способностью.

Один из способов модифицирования хроматографической бумаги – ацелирование. Бумага, полученная таким образом, используется для обращённо-фазовой хроматографии. Эта бумага пригодна также и для разделения рацемических смесей, так как ацетилцеллюлоза сама является оптически активным веществом, вследствие чего энантимеры перемещаются в ней с различной скоростью. В качестве носителей неподвижной липофильной фазы применяются и силиконы. Выпускаются

также сорта бумаги, пропитанные ионообменниками и адсорбентами.

Сущность метода

В бумажной хроматографии вещества различаются по их относительному положению на бумаге после того, как растворитель пройдёт определённое расстояние. Небольшой объём раствора разделяемых веществ (10-20 мкл) наносят на бумагу в отмеченную точку, обводят простым карандашом и высушивают. Полученное пятно называют *стартовым*. Затем бумагу помещают в герметичную камеру и один её конец погружают в растворитель, являющийся подвижной фазой. Под действием капиллярных сил растворитель движется по бумаге, растворяя и увлекая за собой компоненты образца. До начала движения образец должен полностью раствориться в подвижной фазе, поэтому скорость растворения компонентов является одним из факторов, определяющих эффективность разделения. После того как растворитель пройдёт определённое расстояние, бумажный лист вынимают и высушивают. Образовавшиеся пятна, которые могут быть как видимыми, так и невидимыми, проявляют с помощью специальных реактивов и отмечают их положение на бумаге.

Бумажные хроматограммы могут проявляться в восходящем, нисходящем и горизонтальном токах растворителя, что слабо отражается на их качестве. По сравнению с восходящей хроматографией, нисходящая БХ имеет определённые преимущества. Последняя требует меньше времени и не ограничена по длине пробега. Однако для нисходящей БХ играет важную роль тщательность подготовки камеры, так как загрязнение или плохой контакт бумаги в месте соприкосновения с растворителем могут приводить к неоднородному току и, как следствие, образованию дополнительных полос, мешающих определению.

Предложена методика *скоростной БХ*, которая предусматривает применение более узких камер, горизонтальное хроматографирование, насыщение атмосферы камеры парами растворяющей системы, а главное – предварительную пропитку бумаги водной неподвижной фазой. Нередко весьма эффектив-

ной оказывается так называемая *двумерная БХ*, которая заключается в том, что после проведения хроматографирования в одном направлении бумагу высушивают и повторно хроматографируют с другим растворителем под прямым углом к первоначальному направлению. При этом часто происходит разделение веществ, которые не проявляются в первом растворителе.

Пятна на хроматограммах могут быть обнаружены по цвету, с помощью химических реакций, с использованием эффекта флуоресценции. Для этого бумагу опрыскивают или погружают в различные реагенты. Идентификацию определяемого компонента обычно проводят путём сравнения его с образцами, характеризующимися известными величинами R_f . Кроме того, с целью качественного, а также количественного анализа проводят элюирование, которое сводится к вырезанию зоны, содержащей пятно, и промыванию её соответствующим растворителем. Затем определяют содержание искомого компонента каким-либо аналитическим методом.

Тонкослойная хроматография

С 1952 года бумажную хроматографию начал вытеснять новый метод *тонкослойной хроматографии*, являющийся по сути более совершенным вариантом бумажной хроматографии.

В этом методе хроматографирование веществ происходит в тонком слое сорбента, нанесенного на твёрдую плоскую подложку. В качестве сорбентов используют мелкозернистые силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, крахмал, полиамид, иониты и др. Суспензиями этих сорбентов покрывают пластинки из стекла, фольги или пластика, для закрепления слоя применяют крахмал, гипс или другие связующие. В зависимости от выбора хроматографической системы (состава подвижной и неподвижной фаз) в разделении веществ основную роль могут играть процессы адсорбции, экстракции, ионного обмена, комплексообразования. На практике часто реализуются одновременно несколько механизмов разделения. Использование различных сорбентов позволило значительно расширить и улучшить этот метод. Тонкослойная хроматография оказалась эффективнее бумажной из-за высокой скорости эксперимента,

пригодности для препаративных целей и более широких возможностей обнаружения.

Основные области применения хроматографии

Диапазон применения хроматографических методов огромен: от анализа атмосферы планет Солнечной системы до полного анализа содержимого одной живой клетки. Исключительную роль хроматография играет в химической, нефтехимической, газовой, пищевой, целлюлозно-бумажной и многих других отраслях промышленности, прежде всего, в технологическом контроле и поддержании оптимального режима производства, в контроле исходного сырья и качества готовой продукции, анализе газовых и водных сбросов производства. На каждом из 150 крупных заводов в России в технологическом контроле постоянно функционируют от 100 до 600 газовых хроматографов. Тысячи газовых, жидкостных и ионных хроматографов эксплуатируются в лабораториях экологического мониторинга, токсикологических, ветеринарных лабораториях, на станциях защиты растений, в лабораториях судебной и судебно-медицинской экспертизы.

В биотехнологии хроматография является основным процессом выделения вирусов гриппа, энцефалита, бешенства и ящура, очистки вакцин, промышленного производства инсулина, других белков и полипептидов. На промышленную основу поставлено хроматографическое выделение фуллеренов, сапонинов, интерлейкина-2 человека, гистонов, плазмидов, ДНК, антибиотиков и многих других ценнейших природных и синтезируемых веществ.

Велико значение хроматографических методов в геолого-разведке, в частности, в поиске газоносных и нефтеносных регионов как на суше, так и в морях, месторождений полезных ископаемых. Все чаще используется хроматография в энергетике для анализов воды на ТЭЦ и АЭС, для определения теплотворной способности природного газа. И наконец, хроматография находит применение в археологии и в искусстве при изучении старых красок, лаков, покрытий, бальзамов. Относительно новое приложение хроматографии в археологии и геологии – датирование органических останков и донных от-

ложений путём энантиомерного анализа аминокислот. Этот метод позволяет заглянуть в прошлое на 1 млн лет, то есть глубже, чем радиоуглеродный метод, так как многие аминокислоты образуют рацемические смеси значительно медленнее, чем распадается углерод ^{14}C .

Хроматографические методы незаменимы в контроле качества пищевых продуктов. Пищевую ценность продуктов определяют, анализируя аминокислотный состав белков, изомерный состав жирных кислот и глицеридов в жирах, углеводы, органические кислоты и витамины. В последние годы многие из этих анализов выполняются с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для оценки безопасности продуктов в них выявляют пищевые добавки (консерванты, антиоксиданты, подслащивающие вещества, красители и др.), определяют свежесть продуктов, устанавливают ранние стадии порчи и допустимые сроки хранения.

В пищевых продуктах методами хроматографии можно обнаружить такие загрязняющие вещества, как пестициды, нитрозамины, микотоксины (афлатоксины, охратоксин А, зеараленон и др.), полиядерные ароматические соединения, биогенные амины, нитраты и др. Загрязнение пищевых продуктов возможно и вследствие проникновения вредных веществ из материалов упаковки, в частности, хлористого винила, бензола, пластификаторов и др. В мясных продуктах определяют анаболические стероиды, гормоны и другие типы фармацевтических препаратов, злоупотребление которыми характерно для интенсивного животноводства. Отдельная область применения газовой хроматографии – анализ состава аромата пищевых продуктов. Обнаружены тысячи летучих компонентов, из которых лишь несколько десятков определяют характер запаха, остальные придают запаху и вкусу продукта индивидуальность.

В последние годы возникло новое направление – энантиоселективный анализ компонентов пищи. По соотношению оптических изомеров аминокислот, оксикислот и некоторых иных соединений можно однозначно установить, является ли

данный продукт натуральным или содержит синтетические имитаторы и добавки.

В природных жирах преобладают цис-изомеры жирных кислот. Недавно обнаружено, что транс-изомеры повышают содержание липопротеинов низкой плотности и уменьшают концентрацию липопротеинов высокой плотности в крови, что может способствовать развитию атеросклероза. Разработка методики газохроматографического разделения и анализа всех изомеров жирных кислот заставила производителей в несколько раз снизить содержание транс-изомеров ненасыщенных кислот в маргарине.

Методом газовой хроматографии в некоторых сырах выявлено много нежелательных физиологически активных биогенных аминов, и эти сорта сыра были запрещены. В Японии в пищевых продуктах используется L-триптофан, полученный с помощью генной инженерии и биотехнологии. Когда у тысяч людей обнаружили неизвестное ранее заболевание и десятки заболевших умерли, хроматографическими методами было установлено, что эти трагические последствия вызваны наличием токсичных загрязнений в триптофане (выявлено 60 примесей). Газохроматографическому анализу подвергаются вина, коньяки и другая спиртосодержащая продукция. В 1997 г. в России вышел ГОСТ по определению методом газовой хроматографии микропримесей в водке и пищевом этиловом спирте.

Хроматография активно используется для диагностики заболеваний. Хроматографический контроль биохимических маркеров и метаболитов применяется для скрининга населения и выявления опасных заболеваний, подтверждения специфических заболеваний, мониторинга эффективности терапии или появления противопоказаний, предсказания прогноза лечения, определения рецидивов заболевания. В одних случаях для надежной диагностики заболевания достаточно оценить уровень нескольких биохимических маркеров, в других – определяется метаболический профиль многих компонентов.

✎ Контрольные вопросы и задачи

1. На чём основано разделение веществ методом ионообменной хроматографии?
2. К каким видам хроматографии относится ионообменная хроматография по агрегатному состоянию, механизму разделения и форме проведения процесса?
3. Что такое иониты?
4. Каково строение матрицы ионообменной смолы?
5. Что такое обменная ёмкость? Какие разновидности ёмкости ионитов вы знаете?
6. Как зависит обменная ёмкость от величины pH?
7. Где применяют хроматографические методы?
8. Какие задачи в агрохимическом анализе решают методом ионообменной хроматографии?
9. Через колонку, заполненную катионитом в H^+ -форме пропустили раствор $(NH_4)_2SO_4$. Какое вещество будет находиться в элюате?
10. К каким видам хроматографии относится ВЭЖХ по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и форме проведения процесса?
11. Какие вещества используют в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ?
12. Какие вещества используют в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ?
13. Какие вещества применяют для заполнения колонки в методе ВЭЖХ?
14. Что называется временем удерживания? Какие параметры и как влияют на время удерживания компонента в колонке?
15. Какие вещества анализируют методом ВЭЖХ?
16. В чём состоят преимущества ВЭЖХ?
17. Каковы области применения ВЭЖХ?
18. В какой последовательности выйдут спирты из колонки, если растворимость в неподвижной жидкой фазе убывает в ряду: $C_3H_7OH > C_2H_5OH > CH_3OH$?
19. В чём заключается принцип разделения веществ методом бумажной хроматографии?
20. Что показывает коэффициент R_f ?

21. Какие варианты реализации бумажной хроматографии вы знаете?
22. Что является неподвижной фазой в бумажной хроматографии?
23. Что является подвижной фазой в бумажной хроматографии?
24. С помощью какого реактива можно проявить катионы Fe^{3+} ?
25. Укажите специфический проявитель при определении Ni^{2+} ?
26. Что такое тонкослойная хроматография? В чём её преимущества по сравнению с бумажной?
27. В какой последовательности от центра к периферии на хроматографической бумаге распределятся жирорастворимые витамины, если растворимость в неподвижной фазе увеличивается в ряду: $E < D < A$?

*Приложение. Тестовые задания для самоконтроля и проверки
итоговых знаний*

Вариант 1

1. Какой из перечисленных методов не относится к инструментальным методам анализа?

- А. Фотометрия.
- Б. Титриметрия.
- В. Хроматография.
- Г. Кондуктометрия.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между измеряемой физической величиной и методом анализа:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Показатель преломления. | А. Кондуктометрия. |
| 2. Электропроводность. | Б. Поляриметрия. |
| 3. Оптическая плотность. | В. Рефрактометрия. |
| 4. Величина угла вращения
плоскости поляризации. | Г. Фотометрия. |

Ответ:

1	2	3	4

3. При статистической обработке результатов измерений получены следующие значения: $a = 5,5$; $\Delta a = 0,0156$. Выберите правильный вариант стандартной формы записи ответа:

- А. $a = 5,5 \pm 0,0156$.
- Б. $a = 5,500 \pm 0,016$.
- В. $a = 5,500 \pm 0,0156$.
- Г. $a = 5,5 \pm 0,016$.

Ответ: _____

4. Метрологическими характеристиками результатов анализа являются:

- А. Погрешности измерения.

Приложение

Б. Нормальное распределение Гаусса и t -распределение Стьюдента.

В. Обнаружение промахов.

Г. Все вышеперечисленные характеристики.

Ответ: _____

Вариант 2

1. Какой из перечисленных методов не относится к инструментальным методам анализа?

А. Нефелометрия.

Б. Гравиметрия.

В. Хроматография.

Г. Потенциометрия.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между измеряемой физической величиной и методом анализа.

1. Количество электричества.

А. Кондуктометрия.

2. Электропроводность.

Б. Потенциометрия.

3. Оптическая плотность.

В. Фотометрия.

4. Величина потенциала электрода.

Г. Кулонометрия.

Ответ:

1	2	3	4

3. При статистической обработке результатов измерений получены следующие значения: $\bar{a} = 7,5$; $\Delta a = 0,0323$. Выберите правильный вариант стандартной формы записи ответа.

А. $a = 7,5 \pm 0,0323$.

Б. $a = 7,50 \pm 0,03$.

В. $a = 7,500 \pm 0,03$.

Г. $a = 7,5 \pm 0,0323$.

Ответ: _____

4. Расположите в хронологическом порядке этапы анализа.

- А. Количественное измерение.
- Б. Расчёт результатов анализа.
- В. Разложение или растворение пробы.
- Г. Выбор метода анализа.
- Д. Отбор пробы.
- Е. Разделение компонентов (или выделение одного определяемого компонента) и концентрирование.

Ответ: _____

Вариант 3

1. Какой из перечисленных методов не относится к инструментальным методам анализа?

- А. Спектрофотометрия.
- Б. Полярография.
- В. Поляриметрия
- Г. Титриметрия.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между измеряемой физической величиной и методом анализа.

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1. Вязкость. | А. Кондуктометрия. |
| 2. Электропроводность. | Б. Тензометрия. |
| 3. Оптическая плотность. | В. Вискозиметрия. |
| 4. Поверхностное натяжение | Г. Фотометрия. |

Ответ:

1	2	3	4

3. Какое из данных утверждений не является верным?

- А. Случайная ошибка изменяется в серии измерений.
- Б. К систематическим ошибкам приводят погрешности в методике проведения эксперимента.
- В. Систематическая и случайная ошибки не различаются по производимому ими эффекту.
- Г. К систематическим ошибкам приводят погрешности в работе приборов.

Ответ: _____

4. Установите соответствие между термином и его определением.

А. Правильность.

Б. Сходимость.

В. Воспроизводимость.

Г. Точность.

1. Близость друг к другу результатов измерений, выполненных в разных условиях.

2. Близость к нулю систематических погрешностей.

3. Близость результатов измерений к истинному значению измеряемой величины.

4. Близость друг к другу результатов измерений, выполненных в одинаковых условиях.

Ответ:

1	2	3	4

Вариант 4

1. Основным законом светопоглощения называют:

А. Закон Авогадро.

Б. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

В. Закон Менделеева-Клайперона.

Г. Закон Кулона.

Ответ: ____

2. Укажите, какова математическая зависимость оптической плотности от молярной концентрации:

А. Степенная функция.

Б. Показательная функция.

В. Обратно пропорциональная зависимость.

Г. Прямо пропорциональная зависимость.

Ответ: ____

3. К эмиссионному спектральному анализу относится:

А. Фотоэлектроколориметрия.

Б. Пламенная фотометрия.

В. Турбидиметрия.

Г. Рефрактометрия.

Ответ: _____

4. В агрохимической лаборатории поляриметрический анализ применяют:

А. Как метод извлечения подвижных форм цинка, меди, марганца и кобальта из почв.

Б. Для определения концентрации сахаров в растворах.

В. Для определения концентрации сульфатов и хлоридов в растворах.

Г. Как метод контроля качества минеральных удобрений.

Ответ: _____

Вариант 5

1. Оптической плотностью раствора называют:

А. Отношение синуса угла падения луча к синусу угла его преломления.

Б. Излучение, связанное с возвращением возбужденного электрона в основное состояние.

В. Отрицательный десятичный логарифм от величины светопропускания.

Г. Отрицательный десятичный логарифм от концентрации катионов водорода в растворе.

Ответ: _____

2. К методам абсорбционной спектроскопии относится:

А. Фотометрический метод.

Б. Фотометрия пламени.

В. Рефрактометрия.

Г. Атомная флуоресценция.

Ответ: _____

Приложение

3. Укажите, какова математическая зависимость показателя преломления от синуса угла преломления:

- А. Степенная функция.
- Б. Показательная функция.
- В. Обратно пропорциональная зависимость.
- Г. Прямо пропорциональная зависимость.

Ответ: _____

4. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,20 г определяемого иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в 200 см^3 раствора, если толщина поглощающего слоя 10 мм, а молярный коэффициент светопоглощения $1,00 \cdot 10^3 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$, равна:

- А. 80,5.
- Б. 3,44.
- В. 5,50
- Г. 800,7.

Ответ: _____

Вариант 6

1. Какое из данных утверждений не является верным:

- А. Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего зависит от абсолютной интенсивности падающего потока.
- Б. Если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.
- В. Молярный коэффициент светопоглощения зависит от длины волны падающего света, природы растворённого вещества, температуры.

Ответ: _____

2. Рефрактометрический метод в агрохимии применяют:

- А. Для анализа содержания сахаров в плодах и овощах.

Б. Для определения жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла.

В. При определении элементов – металлов в почвах.

Г. Для определения фосфатов железа в удобрениях.

Ответ: _____

3. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,30 г определяемого иона $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ в 200 см^3 раствора, если толщина поглощающего слоя 10 мм, а молярный коэффициент светопоглощения $9,8 \cdot 10^3 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$, равна:

А. 85,46.

Б. 4,89.

В. 72,3.

Г. 507,2.

Ответ: _____

4. Укажите, какова математическая зависимость величины угла вращения плоскости поляризации от концентрации оптически активного вещества в растворе:

А. Степенная функция.

Б. Показательная функция.

В. Обратно пропорциональная зависимость.

Г. Прямо пропорциональная зависимость.

Ответ: _____

Вариант 7

1. Какой из перечисленных методов не относится к прямой потенциометрии?

А. Редоксметрия.

Б. Ионметрия.

В. Потенциометрическое титрование.

Г. рН-метрия.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между физическим законом и методом анализа:

Приложение

- А. Закон Ома.
Б. Уравнение Нернста.
В. Объединенный закон Фарадея.

1. Потенциометрия.
2. Кулонометрия.
3. Кондуктометрия.

Ответ:

1	2	3

3. Потенциал медного электрода в равновесном 0.1 М растворе хлорида меди (II) при температуре 30°C и значении стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0 = +0.340$ В равен:

- А. 6,9 В.
Б. 0,31 В.
В. 0,07 В.
Г. 0,76 В.

Ответ: _____

4. Достоинствами метода потенциометрического титрования являются:

- А. Отсутствие субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора.
Б. Возможность титрования мутных и окрашенных растворов.
В. Возможность одновременного определения нескольких компонентов смеси.
Г. Все вышеперечисленные утверждения.

Ответ: _____

Вариант 8

1. Прибор для измерения величины электродного потенциала называется:

- А. Спектрофотометр.
Б. Рефрактометр.
В. Потенциометр.
Г. Фотоэлектроколориметр.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между измеряемой физической величиной и методом анализа:

- | | |
|------------------------------|--------------------|
| А. Электросопротивление. | 1. Потенциометрия. |
| Б. Сила диффузионного тока. | 2. Кондуктометрия. |
| В. Электродный потенциал. | 3. Кулонометрия. |
| Г. Количество электричества. | 4. Полярография. |

Ответ:

1	2	3	4

3. Потенциал серебряного электрода в равновесном 0,1 М растворе нитрата серебра (I) при температуре 30°C и значении стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0 = +0,790\text{В}$ равен:

- А) 0,73 В.
 Б) 0,23 В.
 В) 5,5 В.
 Г) 74,9 В.

Ответ: _____

4. Ионоселективными электродами являются:

- А) Стекланный.
 Б) Хлоридсеребряный.
 В) Хингидронный.
 Г) Фторидный.

Ответ: _____

1. Наиболее часто используемым в потенциометрии электродом сравнения является:

- А. Каломельный.
- Б. Стеклянный.
- В. Хлорсеребряный.
- Г. Хингидронный.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между методом анализа и математическим выражением физического закона, на котором он основан:

- | | |
|---|--------------------|
| А. $E = IR = \frac{I\rho l}{S}$. | 1. Потенциометрия. |
| Б. $m = \frac{MIt}{nF}$. | 2. Кулонометрия. |
| В. $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$. | 3. Кондуктометрия. |

Ответ:

1	2	3

3. Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов обычно оценивается величиной:

- А. 2-3%.
- Б. 5-10%.
- В. 20-39%.
- Г. 0,1-0,5%.

Ответ: _____

4. Для экспериментального определения рН может быть использован следующий электрод:

- А. Водородный.
- Б. Хлоридсеребряный.
- В. Нитрат-селективный.

Г. Стекланный.

Ответ: _____

Вариант 10

1. Хроматографический метод разделения и анализа компонентов смесей был разработан:

А. М. В. Ломоносовым.

Б. М. С. Цветом.

Г. А. Л. Лавуазье.

Д. Н. Д. Зелинским.

Ответ: _____

2. Хроматографический пик характеризуют:

А. Высотой.

Б. Шириной.

В. Площадью.

Г. Можно использовать все вышеперечисленные параметры.

Ответ: _____

3. Подвижной фазой в газовой хроматографии является:

А. Газ.

Б. Пар.

В. Жидкость.

Г. Твёрдый сорбент.

Ответ: _____

4. По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии:

А. Капиллярная.

Б. Одномерная.

В. Двумерная.

Г. Электрофоретическая (круговая).

Ответ: _____

5. Укажите, какие из данных утверждений являются верными.

А. Зависимость количества поглощённого вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называют изотермой адсорбции.

Б. В хроматографии крайне редко используют методику проявительного (элюэнтного) анализа, при которой газ или раствор, выходящий из колонки, анализируется непрерывно.

В. Температура не оказывает существенного влияния на хроматографический процесс.

Г. Метод внутреннего стандарта основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества.

Ответ: _____

Вариант 11

1. Укажите, в каких из утверждений речь идёт о жидкостной хроматографии:

А. Подвижной фазой в данном методе хроматографического анализа выполняет газ или пар.

Б. Данный метод основан на явлении адсорбции газа на твёрдом носителе.

В. Данный метод основан на теории ионного обмена.

Г. В последнее время большой интерес вызывает реализация данного метода анализа при высоких давлениях, позволяющая проводить сложные измерения.

Ответ: _____

2. Установите соответствие между видом фиксированной функциональной группы и типом ионообменника:

А. $-\text{COO}^-$.

1. Катионообменник.

Б. $-\text{PO}_3^-$.

2. Анионообменник.

В. $-\text{NR}_3^+$.

Г. $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$.

Д. $-\text{SO}_3^-$.

Е. $-\text{NH}_2\text{H}^+$.

Ответ:

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>Г</i>	<i>Д</i>	<i>E</i>

3. Разделение смеси в осадочной хроматографии основано:

- А. На явлении адсорбции газа на твёрдом носителе.
- Б. На введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества.
- В. На последовательном образовании малорастворимых соединений.
- Г. На различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями.
- Д. На обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Ответ: _____

4. Адсорбент, наполняющий колонку, должен обладать:

- А. Необходимой селективностью.
- Б. Достаточной механической прочностью.
- В. Химической инертностью к компонентам смеси.
- Г. Всеми выше перечисленными качествами.

Ответ: _____

Вариант 12

1. Установите соответствие между методом разделения и классификационной группой:

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| А. Химические методы. | 1. Отгонка. |
| Б. Физические методы. | 2. Осаждение. |
| В. Физико-химические методы. | 3. Экстракция. |
| | 4. Хроматография. |
| | 5. Сублимация. |
| | 6. Ионный обмен. |

Ответ:

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B</i>

Приложение

2. Какой из газов не используется в качестве носителя в газовой хроматографии:

А. Водород.

Б. Гелий.

С. Аргон.

Д. Аммиак.

Е. Азот

Ж. Используются все вышеперечисленные газы.

Ответ: _____

3. Какое из утверждений не является верным:

А. Хроматография – метод разделения, идентификации и количественного определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз - подвижной и неподвижной.

Б. Сорбция – это процесс поглощения вещества из окружающей среды (газовой или жидкой) сорбентом (твердым телом или жидкостью).

В. Экстракция – это извлечение одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей-экстрагентов.

В. Все вышеперечисленные утверждения являются верными.

Ответ: _____

4. При разделении нуклеозидов методом колоночной жидкостной хроматографии с использованием УФ-детектора идентифицированы следующие пики: воздух – 4,0 мин., уридин- 30 мин., инозин – 43 мин., гуанозин – 57 мин., аденозин – 71 мин., цитидин – 96 мин. На колонке других размеров, содержащих ту же подвижную фазу, пик воздуха появляется через 5,0 мин., а пик уридина – через 53 мин. Через 100 мин. элюируется еще один компонент. Это:

А. Инозин.

В. Цитидин.

Б. Гуанозин.

Г. Аденозин.

Ответ: _____

Вариант 13

1. Укажите механизм, по которому происходит разделение компонентов в методе бумажной хроматографии.

- А. Адсорбционный.
- Б. Осадочный.
- В. Ионообменный.
- Г. Распределительный.

Ответ: _____

2. Укажите способ хроматографирования в методе газожидкостной хроматографии.

- А. Фронтальный.
- Б. Элюентный.
- В. Вытеснительный.
- Г. Распределительный.

Ответ: _____

3. Какой спирт выходит из колонки первым, если растворимость спиртов в неподвижной фазе возрастает в ряду: $C_3H_7OH < C_4H_9OH < C_6H_{13}OH < C_7H_{15}OH$?

- 1. C_3H_7OH .
- 2. $C_6H_{13}OH$.
- 3. $C_7H_{15}OH$.
- 4. C_4H_9OH .

Ответ: _____

4. Закончите формулировку: полная обменная ёмкость ионита – это число...

- а) ...число ммоль-экв. ионов, поглощённых 1 г сухого ионита;
- б) ... число миллиграммов ионов, поглощённых 1 г сухого ионита;
- в) ... число ммоль-экв. фиксированных заряженных ионов в 1г сухого ионита;
- г) ... число миллиграммов ионов, поглощённых 1 см³ набухшего ионита.

Ответ: _____

5. Для снижения жёсткости пробу воды следует пропустить через:

- А. Амфолит.
- Б. Катионит.

Приложение

В. Анионит.

Г Цеолит.

Ответ: _____

Вариант 14

1. Закончите определение: время удерживания компонента в колонке – это время...

- а) ...от начала ввода пробы до появления сигнала детектора;
- б) ...от момента ввода пробы до появления максимума компонента на хроматограмме;
- в) ... от начала сигнала детектора до выхода компонента из колонки;
- г) ... от момента ввода пробы до последнего максимального сигнала детектора.

Ответ: _____

2. Закончите формулировку: сорбционную способность ионита количественно характеризует...

- а) ... удельная поверхность;
- б) ... размер частиц ионита;
- в) ... обменная ёмкость;
- г) ... способность частиц к набуханию.

Ответ: _____

3. Какие группы относятся к фиксированным ионам катионита?

А. Cl^- , OH^- .

Б. $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$.

В. $-\text{NH}_2^+$, $=\text{NH}^+$.

Г. $-\text{CO}_2^{2-}$, $-\text{NH}_2^+$.

Ответ: _____

4. Укажите параметры, по которым определяют количество определяемого компонента в хроматографии.

- А. Темперетура кипения.
- Б. Площадь хроматографического пика.
- В. Время удерживания.
- Г. Высота хроматографического пика.

Ответ: _____

5. Растворимость витаминов в неподвижной органической фазе возрастает в ряду $E < D < A$. Какой витамин имеет наибольшую скорость перемещения по хроматографической бумаге?

- А. D.
- Б. A.
- В. D и E.
- Г. E.

Ответ : _____

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии: учебник: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / под редакцией акад. РАН Ю. А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2002.
2. Харитонов Ю. А. Количественный анализ, физико-химические методы анализа (инструментальные методы анализа) / Ю. А. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2008.
3. Харитонов Ю. А. Аналитическая химия. Аналитика: учебник по фармацевт. и нехим. спец.: в 2-х книгах / Ю. А. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2003.
4. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. - М.: Высшая школа, 1991.
5. Цитович И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. - М.: Высшая школа, 1985.
6. Васильев В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. - М.: Дрофа., 2003.
7. Алимарина И. П., Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / И. П. Алимарина. – М.: Изд-во МГУ, 1987.
8. Ляликов В. С., Физико–химические методы анализа / В. С. Ляликов. - М.: Химия, 1984

Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:

1. [www. webelements.com](http://www.webelements.com)
2. [www. xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)
3. yandex.ru
4. rambler. ru
5. google. ru

Оглавление

Предисловие	- 1 -
Лекция №1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	- 4 -
Метод статистической обработки.	- 4 -
Обработка результатов прямых измерений	- 4 -
Приближённые вычисления	- 9 -
Классификация методов анализа.....	- 9 -
Классификация физико-химических методов анализа	- 11 -
Лекция №2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	- 16 -
Характеристика оптических методов анализа	- 16 -
Методы молекулярной спектроскопии	- 19 -
Теоретические основы фотометрии.....	- 19 -
Основной закон светопоглощения	- 19 -
Фотоэлектроколориметрия.....	- 23 -
Принципы работы фотоэлектроколориметра	- 23 -
Методы определения концентрации веществ.....	- 26 -
Лекция №3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	- 30 -
Спектрофотометрия	- 30 -
Принципы работы спектрофотометра СФ-26.....	- 31 -
Современные спектрофотометры	- 31 -
Область применения спектрофотометрии	- 32 -
Нефелометрия и турбидиметрия.....	- 33 -
Рефрактометрический метод анализа.	- 35 -
Теоретические основы метода	- 35 -
Принципы работы рефрактометра ИРФ -22.....	- 38 -
Области применения рефрактометрии	- 40 -
Лекция №4.ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.	- 43 -
Поляриметрический анализ.....	- 43 -
Принцип действия поляриметра.....	- 44 -
Метод молекулярной люминесцентной спектроскопии.....	- 46 -
Атомно-абсорбционный спектральный анализ.....	- 48 -

Области применения	50 -
Эмиссионный спектральный анализ.....	51 -
Фотометрия пламени	51 -
Лекция №5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ.....	54 -
Уравнение Нернста. Гальванический элемент	54 -
Перенос тока в растворах электролитов. Электролиз.....	59 -
Законы Фарадея	59 -
Классификация электрохимических методов анализа.....	64 -
Лекция №6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	67 -
Классификация потенциометрических методов анализа	67 -
Обработка результатов ионометрического анализа	67 -
Потенциометрическое титрование	70 -
Виды электродов и приёмы работы с ними	72 -
Индикаторные электроды.....	72 -
Электроды сравнения	78 -
Приборы в потенциометрическом анализе	79 -
Лекция №7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	81 -
Теоретические основы метода	81 -
Прямые кондуктометрические измерения	84 -
Кондуктометрическое титрование.....	86 -
Лекция №8. КУЛОНОМЕТРИЯ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ.....	90 -
Кулонометрический анализ.....	90 -
Вольтамперометрический анализ	93 -
Классическая полярография. Аппаратура и принцип метода.....	94 -
Применение полярографии в анализе. Достоинства и недостатки полярографии как аналитического метода.....	97 -
Амперометрическое титрование.....	98 -
Лекция №9. ХРОМАТОГРАФИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА	102 -
Введение	102 -
Термины и определения	104 -
Классификация видов хроматографии	106 -
Виды хроматографов	109 -

Лекция 10. ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ	- 115 -
Ионообменная хроматография	- 115 -
Теоретические основы метода	- 115 -
Свойства и состав ионитов.....	- 116 -
Подвижная фаза в ионообменной хроматографии.....	- 117 -
Теоретические основы разделения	- 117 -
Практическое применение	- 120 -
Ионная хроматография.....	- 120 -
Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	- 123 -
Теоретические основы метода	- 123 -
Спектрофотометрический детектор (СФД).....	- 124 -
Флуориметрический детектор (ФД)	- 125 -
Качественный и количественный анализ смеси аминокислот методом ОФ ВЭЖХ.....	- 127 -
Бумажная хроматография.....	- 128 -
Теоретические основы метода	- 128 -
Сущность метода.....	- 130 -
Основные области применения хроматографии	- 132 -
Приложение. Тестовые задания для самоконтроля и проверки итоговых знаний	- 137 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	- 154 -

Учебное издание

Соколова Светлана Анатольевна
Перегончая Ольга Владимировна

Физико-химические методы анализа

Учебное пособие

Редактор О. В. Ситникова
Корректор Н. В. Ульянова
Компьютерная верстка С. А. Соколова

Подписано в печать 14. 06. 2012 г. Формат 60×80 ¹/₁₆ .
Бумага кн.-журн. П.л. 9,8. Гарнитура Таймс.
Тираж 200 экз. Заказ № 6247

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
аграрный университет им. императора Петра I »
Типография ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1

