

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Часть 2. Физико-химические методы
анализа**

Лабораторный практикум

Белгород
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Часть 2. Физико-химические методы
анализа**

Лабораторный практикум

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного
пособия для студентов очной формы обучения
направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология
и специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов
современной энергетики*

Белгород
2021

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

П53

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова
С.В. Свергузова

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного
национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ»
Н.А. Глухарева

Полуэктова, В. А.

П53 Теория и практика аналитической химии: 2 ч. Ч.2. Физико-
химические методы анализа: лабораторный практикум : учебное
пособие / В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева – Белгород: Изд-во
БГТУ, 2021. – 208 с.

ISBN 978-5-361-00899-5 (ч.2)

ISBN 978-5-361-00897-1

В лабораторном практикуме по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» раскрыты и обобщены теоретические вопросы и особенности практического выполнения работ по основным методам физико-химического качественного и количественного анализов, а также представлен материал для самоподготовки студентов к промежуточной аттестации.

Лабораторный практикум подготовлен в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования и предназначен для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология и специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

ISBN 978-5-361-00899-5 (ч.2)

ISBN 978-5-361-00897-1

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – прикладная наука. Ее методы использовались и используются в развитии естественных наук, установлении законов природы (например, закона постоянства состава, кратных отношений; определение атомных масс элементов, химических формул веществ и т.д.). Химико-технологический контроль процессов и сред является обязательным условием современного производства. Введение стандартов качества на выпускаемую продукцию также невозможно без аналитической химии. Ее достижения находят применение в геохимии, геологии, минералогии, физике, биологии, металлургии, физиологии, медицине, астрономии и т.д.

В настоящее время аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами качественного и количественного анализов, которые условно подразделяют на *физические*, *химические* и *физико-химические*.

Физические методы изучают физические явления, сопровождающие химические процессы. Химические методы анализа основаны на превращениях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Многие химические методы стали классическими и хорошо проверены. Тем не менее, они не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты вещества. Поэтому широкое применение получили физико-химические методы анализа. Они основаны на исследовании зависимости физического параметра анализируемого объекта от состава. Физические и физико-химические методы объединяют под общим названием – инструментальные методы. В последнее время они занимают главенствующее место в аналитической химии в связи с большей точностью, информативностью и экспрессностью. К инструментальным методам относят: спектральные (оптические), электрохимические, хроматографические и радиометрические.

Пособие подготовлено для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология и специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений, о методах и средствах определения химического состава веществ и их смесей.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа, т.е. разработка методов анализа и их практическое выполнение.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимает метрология химического анализа, в т. ч. статистическая обработка результатов. Теория аналитической химии включает также учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, принципах и путях автоматизации анализа, применения компьютеризированных программ для интерпретации результатов химического анализа. Особенность аналитической химии – изучение не общих, а индивидуальных, специфических свойств и характеристик объектов, что обеспечивает избирательность многих аналитических методов. Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и различных областей техники (это особенно касается методов анализа) аналитическая химия преращается в дисциплину на стыке наук.

Классификация методов анализа

1. По цели: качественный и количественный.

Задача *качественного анализа* – обнаружение ионов или компонентов, содержащихся в анализируемом веществе. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному определению, так как выбор метода качественного анализа зависит от качественного состава анализируемого вещества.

Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей (отдельных компонентов или ионов) анализируемого вещества. Он предназначен для определения количественного состава анализируемой пробы. Результаты количественного анализа обычно выражают в массовых долях или процентах.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой, – *молекулярным анализом*.

1. По способу выполнения. В современных заводских и научно-

исследовательских лабораториях широко применяют химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного и качественного определений состава веществ (табл. 1).

Таблица 1

Химические и инструментальные методы анализа

Химические (классические)			Инструментальные	
			Физические	Физико-химические
Гравиметрический (весовой)	Титриметрический (объемный)	Газовый	– используют взаимозависимость физических и химических свойств (например, концентрация раствора кислоты и плотность ее растворов) для определения состава вещества, не прибегая к химическим превращениям.	– используют химические реакции, сопровождающиеся изменением физических свойств (например, электропроводности, интенсивности окраски)
– составную часть выделяют в виде осадка и определяют его массу; – измеряют убыль массы при нагреве; – летучий компонент улавливают поглотителем и определяют его массу.	– измеряют объемы растворов, концентрация одного из которых известна – стандартный (титрованный) раствор.	– определяют объемы газообразных веществ, обычно после поглощения сорбентами.		
			Подразделяют на: 1. Спектроскопические методы 2. Электрохимические методы 3. Хроматографические методы 4. Радиометрические методы	

Титриметрические методы делят:

1. *Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)* – в основе лежит процесс передачи протона (реакция нейтрализации),
2. *Методы окисления-восстановления (редоксиметрия)* – в основе лежит окислительно-восстановительный процесс.
3. *Методы осаждения* – определяемый элемент переходит в осадок.
4. *Методы комплексообразования* основаны на образовании комплексных ионов.

Спектроскопические методы основаны на исследовании спектров поглощения, излучения и рассеяния веществ. Подразделяют на:

1. *Фотометрический анализ* – изучение поглощения окрашенными веществами в видимой и УФ областях.

2. *Нефелометрический анализ* – измерение рассеяния света коллоидными системами.

3. *Эмиссионный спектральный анализ* – изучение спектров излучения (эмиссии) возбужденных атомов.

4. *Фотометрия пламени* – измерение интенсивности излучения при возбуждении пламенем с помощью фотоэлементов.

5. *Люминесцентный анализ* – измерение люминесценции (свечения) при возбуждении УФ-излучением. Интенсивность свечения \sim концентрации.

6. *Рентгеноспектральный* – исследование вещества с помощью рентгеновских (X) лучей по: характеристическому рентгеновскому излучению; анализу энергии испускаемых электронов – электронная спектроскопия.

7. *Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)* – основана на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в ИК-области спектра.

8. *Спектроскопия магнитного резонанса* – основана избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне, и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядер в методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР)).

Электрохимические методы основаны на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества. Электрохимические методы анализа делятся на:

1. *Электрогравиметрический анализ* – основан на процессах электролиза с выделением веществ на электродах и их взвешивании.

2. *Электротитриметрический (объемный) анализ* – эквивалентную точку определяют по изменению некоторых электрических свойств раствора.

3. *Потенциометрический анализ* – основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов.

4. *Кондуктометрический анализ* – основан на измерении электропроводимости системы.

5. *Кулонометрический анализ* – определяют количество электричества, идущего на окисление или восстановление вещества.

6. *Вольтамперометрический анализ* – изучают зависимость ток - потенциал. *Полярографический анализ* – определяют величину диффузионного тока, пропорциональную концентрации вещества.

Хроматографический метод – основан на разделении смеси растворенных веществ, смеси газов, паров жидкостей сорбционным методом в динамических условиях. Существует жидкостная (колоночная, бумажная, тонкослойная), газо-жидкостная, газовая хроматография.

Радиометрический метод – основан на измерении счетчиками Гейгера-Мюллера интенсивности излучения в единицу времени радиоактивных элементов, входящих в вещество. Чувствительность до 10^{-11} г.

Масс-спектральный метод – физический метод, основан на разделении потока ионов в электрическом и магнитном поле в зависимости от отношения их массы к заряду. Чувствительность до 10^{-15} г.

Совершенство разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом*.

Требования, предъявляемые к методам анализа

Погрешность анализа – это отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента; она может быть положительной и отрицательной. Обычно не ограничиваются единичным определением, а проводят несколько параллельных анализов для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

По способу вычисления погрешности подразделяют на *абсолютные* (равны разности среднего измерения и истинного значения определяемой величины) и *относительные*, которые могут быть выражены в долях или процентах.

По характеру причин, вызывающих погрешности, их делят на систематические, случайные и грубые или промахи. *Систематические* погрешности вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или же изменяются по постоянно действующему закону; они могут быть выявлены и устранены. *Случайные* погрешности появляются по неизвестным причинам и оцениваются методами математической статистики. *Промахи* обычно резко искажают результат анализа и вызваны обычно небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Правильность – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расче-

те и методических погрешностей.

Воспроизводимость – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Ее можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

Стандартные образцы – образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определен с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. Их применяют для градуировки и проверки аналитических приборов и методов.

Точность анализа определяется суммой правильности и воспроизводимости.

Предел обнаружения – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/мл; %).

Чувствительность – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

Избирательность, селективность – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

Экспрессность – быстрота проведения анализа, определяется задачами анализа. Например, при проведении хирургических операций или при конвертерной плавке стали анализ должен занимать лишь несколько минут. Существуют экспресс-методы, позволяющие проводить анализ очень быстро. Например, в методе ионометрии используют ион-селективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5-1 мин., а методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15-20 элементов за несколько секунд.

Стоимость анализа – входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы; особенно важна при проведении серийных и массовых

анализов. Методы различны по стоимости аппаратурного оформления. Наиболее дешевыми методами анализа являются титриметрия, гравиметрия и потенциометрия. Аппаратура большей стоимости используется в спектрофотометрии, вольтамперометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии, масс-спектрологии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

Метрологическая организация аналитических лабораторий и цифровизация процессов в аналитической химии

Главная задача производственных аналитических лабораторий – каждодневное обслуживание производства: анализ сырья, полупродуктов и конечных продуктов. Для повышения эффективности их работы необходима разработка новых, более совершенных, методов анализа, обеспеченность реактивами и приборами. В крупных лабораториях специально организуются методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятий методов и приемов анализа.

В наши дни некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масс-спектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием). Первоначально компьютеры использовали, прежде всего, для автоматизации научно-технических расчетов. Сейчас ситуация существенно изменилась. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритм и программы активно переносятся на химико-аналитическую проблематику.

Внедрение в практику аналитических лабораторий инструментальных методов анализа привело к более широкому использованию ЭВМ, которые применяются в качестве основной части приборов и измерительных устройств, а также для решения многих теоретических и практических задач.

Экспрессность анализа и улучшение контроля производственных процессов полностью зависят от автоматизации и механизации работ в заводских лабораториях. Следует автоматизировать как сам анализ,

так и подготовку к нему (отбор проб, растворение, кипячение и т.д.).

Автоматизация – создание кибернетических машин, выполняющих по определенной программе ряд операций (поступление пробы – анализ – результаты анализа), требует капитальной перестройки анализа. Это не всегда возможно и удобно. Такая автоматизация оправдана в лабораториях, выполняющих ежедневно сотни однородных анализов.

Существуют лаборатории (крупнейшие металлургические комбинаты), где применяется комплексное оборудование. За 7-10 мин. с помощью квантометра (вакуумного) можно получить анализ стали на содержание С, S, P. Результаты обрабатываются на ЭВМ.

В настоящее время в практике большинства заводских лабораторий в основном на последнем этапе анализа применяют различные приборы (потенциометры, колориметры и т.д.), а вот подготовительные, очень медленные, операции механизмируются слабо. Чрезвычайно медленно внедряется новая инструментальная техника.

Оснащение химических лабораторий приборами основано на следующих принципах:

- уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок;
- снижение расходов на оплату персонала;
- увеличение экспрессности анализа;
- уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей;
- возможность определения молекулярного и элементного состава.

И все же инструментальные методы по статистическим данным в последние годы резко потеснили главенствующие длительное время классические методы. Так, анализ лунных пород осуществлен полностью инструментальными методами. Подсчитано, что одна минута ускорения анализа за счет инструментализации позволяет сэкономить несколько тысяч рублей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические и физико-химические методы анализа – группа специальных инструментальных методов определения химических соединений, установление их строения и свойств.

Физические методы анализа основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены следующие физические методы анализа.

1. *Спектральный анализ* основан на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом

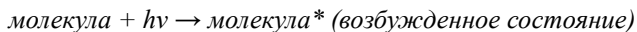
установлен состав Солнца и звезд.

По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе.

Излучение света нагретыми твердыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра, такое излучение называется непрерывным. Если нагревать кристаллы NaI, то они испускают желтый свет, т.е. в состав этого излучения входит лишь несколько характеристических типов излучения – Na⁺.

Природа излучения различна для различных веществ. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состоянии с наименьшей энергией. Подобную линию называют резонансной. Преимущества метода: низкий предел обнаружения (до 10⁻⁵ %), экспрессность, для анализа требуется небольшое количество вещества, возможность проведения анализа на расстоянии (натриевый пояс Земли на расстоянии 80 км от поверхности был обнаружен этим методом). Однако по точности он уступает классическим методам. Приборы: стилометры, стилоскопы, спектрографы и фоторегистрирующие квантометры.

2. *Люминесцентный анализ* основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту зависимость впервые установил русский ученый С. М. Вавилов.



Эту реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиоломинесценция; химических реакций – хемиллюминесценция. Эти методы, обладая очень низким пределом обнаружения (10⁻⁶ ÷ 10⁻⁸ %, иногда до 10⁻⁹ %) оказались весьма эффективными при анализе редких и рассеянных элементов, высокочистых веществ.

3. *Рефрактометрия* – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения и обеспечивает точность до 10⁻³ %, поэтому

находит широкое применение.

4. *Рентгеноструктурный анализ* – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

5. *Магнитная спектроскопия*. В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии.

ЯМР основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом. *ЭПР* – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, таких, как электропроводность, светопоглощение, интенсивность излучения и так далее, происходящих в результате определенных химических реакций. Химические превращения могут осуществляться в самом технологическом производстве или вызываться специальными методами, например, химической обработкой исследуемого образца для извлечения нужных элементов.

Известно несколько десятков физико-химических методов анализа. Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

Спектроскопические (в том числе *оптические*) *методы анализа* – совокупность методов определения качественного и количественного составов веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, отраженного или рассеянного веществом. Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Хроматографические методы анализа основаны на процессе многократного повторения актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Сорбцией (от лат – sorbeo – поглощаю) называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) газообразного или растворенного вещества (сорбата), обратный процесс называют десорбцией.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал – состав», либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

Несмотря на предложенную классификацию, четкого разграничения между физическими и физико-химическими методами нет.

В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа – это методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение и концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом. Такая гибридизация реализуется в одном компактном приборе. Типичным примером таких методов является хроматографическое разделение Cu^{2+} – и Fe^{3+} – ионов и последующее количественное определение – Cu^{2+} – титриметрическим, а Fe^{3+} – фотометрическим методами.

Достоинства инструментальных методов анализа:

- позволяют автоматизировать процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии;

- позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} - 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %.

- высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, т.е. для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества;

- позволяют проводить анализ достаточно быстро (экспрессно). Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс.

- высокая селективность, возможность локализовать процесс. Анализ можно проводить без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

- использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки инструментальных методов анализа:

- воспроизводимость хуже классических методов;

- погрешности $\pm 5,0\%$ (в классических методах: 0,1-0,5 %);

- сложность аппаратуры, ее высокая стоимость.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа – это подраздел спектроскопии, науки о спектрах, посвященный качественному и количественному определению элементного и молекулярного состава веществ по их спектрам.

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании явлений испускания или поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) атомами или молекулами исследуемого вещества при взаимодействии этого излучения с веществом.

Характеристики электромагнитного излучения.

Световая волна состоит из взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей, амплитуды которых по мере распространения в пространстве изменяются по синусоиде. Электромагнитное излучение имеет двойную природу – оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами.

Для описания характеристики света используется ряд физических величин (рис. 1.1).

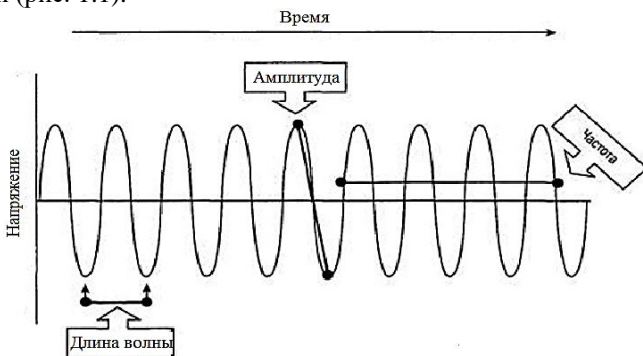


Рис. 1.1. Характеристики электромагнитного излучения

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

Чем меньше длина волны λ , тем больше энергия электромагнитного излучения E , и наоборот. Энергия кванта пропорциональна частоте ν и обратно пропорциональна длине волны λ . Частота имеет размерность Гц или с^{-1} , длина волны выражается в см, мкм (10^{-4} см, 10^{-6} м), нм (10^{-7} см, 10^{-9} м). Часто употребляют волновое число $\bar{\nu}$, см^{-1} (также называемое частотой):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c}\right) \cdot \nu,$$

где c – скорость света, λ – длина волны, ν – частота

Волновое число – число волн, приходящихся на 1 см длины светового луча. Волновое число прямо пропорционально частоте; шкала волновых чисел прямо пропорциональна энергии квантов излучения. С помощью специальных устройств может быть получено излучение, имеющее определенную длину волны, и, соответственно, одинаковую энергию квантов. Такое излучение называют монохроматическим. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки (табл. 1.1).

Диапазон ЭМИ, включающий ультрафиолетовую (УФ) $\lambda = 180\text{--}400$ нм; видимую (ВИ) $\lambda = 400\text{--}760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda = 760\text{--}1500$ нм области излучения называют *оптической областью спектра*.

Таблица 1.1

Основные характеристики электромагнитного излучения

Излучение	Длина волны λ	Частота ν , Гц	Энергия перехода E , эВ
Гамма-лучи	$10^{-4}\text{--}0,1$ нм	$4 \cdot 10^{20}\text{--}3 \cdot 10^{18}$	$\sim 10^7$
Рентгеновское	$10^{-2}\text{--}10$ нм	$10^{19}\text{--}10^{16}$	$10^2\text{--}10^5$
Ультрафиолетовое: дальнее ближнее	$10\text{--}400$ нм $10^{-6}\text{--}2 \cdot 10^{-5}$ см $2 \cdot 10^{-5}\text{--}3,8 \cdot 10^{-5}$ см	$3 \cdot 10^{16}\text{--}1,5 \cdot 10^{15}$ $1,5 \cdot 10^{15}\text{--}8 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^2$ ~ 10
Видимое	$400\text{--}760$ нм	$8 \cdot 10^{14}\text{--}4 \cdot 10^{14}$	~ 10
Инфракрасное: ближнее дальнее	$760\text{--}10^{-6}$ нм $7,8 \cdot 10^{-5}\text{--}3 \cdot 10^{-4}$ см $3 \cdot 10^{-4}\text{--}3 \cdot 10^{-2}$ см	$4 \cdot 10^{14}\text{--}2 \cdot 10^{13}$ $2 \cdot 10^{13}\text{--}3 \cdot 10^{11}$	$\sim 10^{-1}$ $\sim 10^{-2}$
Микроволновое	10^{-3} м – 1 м	$9 \cdot 10^{14}\text{--}9 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{-5}\text{--}10^{-3}$
Короткие радиоволны	> 1 м	$9 \cdot 10^9\text{--}9 \cdot 10^6$	$10^{-7}\text{--}10^{-5}$

Общая теория поглощения света молекулами.

Когда волна сталкивается с молекулой, она может либо рассеиваться (т.е. изменить направление распространения), либо поглощаться (т.е. энергия передается молекуле).

Каждое вещество поглощает электромагнитное излучение, колебания которого имеют строго определенные частоты. При этом происходит изменение энергии молекулы, которое определяется соотношением:

$$\Delta E = E_k - E_n = h\nu,$$

где ΔE – изменение энергии системы; E_k и E_n – энергии системы в начальном и конечном состояниях; h – постоянная Планка; ν – частота излучения.

Если энергия конечного состояния E_k выше энергии начального состояния $E_k > E_n$ ($\Delta E > 0$), то происходит поглощение энергии, и, наоборот, при $E_k < E_n$ ($\Delta E < 0$) – энергия излучается. Первый случай соответствует *спектрам поглощения*, второй – *спектрам излучения*. Относительная вероятность протекания того или иного процесса является свойством той молекулы, с которой произошло столкновение. Если произошло поглощение электромагнитной энергии света, о молекуле говорят, что она возбуждена или перешла в возбужденное состояние. Излучение и поглощение энергии молекулами происходит квантами. Область интенсивного поглощения излучения называется *полосой*. Совокупность полос представляет собой *спектр поглощения*.

Для исследования строения молекул чаще всего используются следующие области, различающиеся энергией квантов:

а) наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов в *ультрафиолетовой и видимой области (электронная спектроскопия)*;

б) меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов между атомами; такие изменения вызывают поглощение в *инфракрасной области (колебательная спектроскопия)*;

в) еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами *радиочастотного излучения (спектроскопия ядерного магнитного резонанса)*.

С точки зрения энергии переходов в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческого глазом.

Теоретические основы спектроскопических методов анализа.

Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания.

Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно

испускает в нагретом состоянии, т.е. спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ).

Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется возбужденной. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ($h\nu$) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определенной частоты, либо тем и другим одновременно.

Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией.

Оптическая область включает три части ЭМИ: ультрафиолетовую (УФ), $\lambda = 180\div 400$ нм; видимую, $\lambda = 400\div 760$ нм; инфракрасную (ИК) $\lambda = 760\div 1500$ нм. Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 180\div 760$ нм) обусловлена электронными переходами; в ИК-области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества. В ИК-спектроскопии излучение принято характеризовать волновым числом. Волновое число удобно тем, что оно прямо пропорционально энергии, освобождаемой при переходе, который вызывает данное излучение. Спектр поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400\div 760$ нм) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600
Желтый	600...560
Зеленый	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

Классификация спектроскопических методов анализа.

Схема, иллюстрирующая классификацию спектроскопических методов анализа, представлена на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Классификация спектроскопических методов анализа:

1 – активационный анализ, 2 – спектроскопия ЯГР, 3 – фотоэлектронная спектроскопия с УФ - возбуждением, 4 – рентгенноэлектронная, 5 – оже-спектроскопия, 6 – эмиссионная, 7 – флуоресцентная, 8 – рентгеновский электронно-зондовый анализ, 9 – спектроскопия ЯМР, 10 – спектроскопия ЯКР, 11 – спектроскопия ЯПР, 12 – микроволновая

Наиболее важные методы анализа, относящиеся к группе оптических методов анализа, представлены на схеме (рис. 1.3).

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) – основана на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества (спектров испускания или излучения), возникающих под влиянием источников возбуждений (электрической дуги, высоковольтной искры, пламя); этот метод дает возможность определять элементный состав вещества.

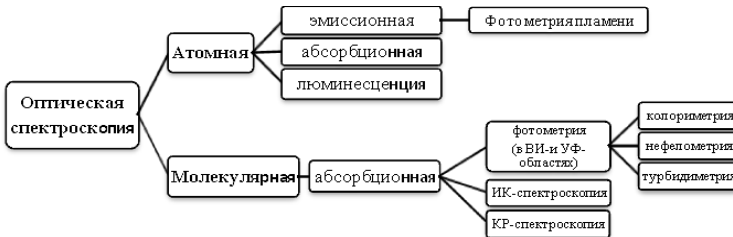


Рис. 1.3. Классификация оптических методов анализа

Фотометрия пламени – один из методов эмиссионной спектроскопии, в этом методе анализируемый раствор распыляют в пламени, что позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные металлы, а также ионы некоторых других элементов, например галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на способности атомов металлов в газовой фазе пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до 10^{-12} %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева можно определить этим методом (сурьму, висмут, селен, цинк, ртуть и некоторые другие элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени).

Люминесцентный, или флуоресцентный метод анализа основан на измерении интенсивности излучаемого веществами видимого света (флуоресценции) при облучении их ультрафиолетовыми лучами.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении молекулами веществ электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ-областях называется *спектрофотометрией*. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400-760 нм (фотоколориметрия). Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ).

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества. В турбидиметрии интенсивность света, поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии окрашенных растворов.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

К оптическим методам анализа также относятся *рефрактометрический метод*, основанный на измерении коэффициента преломления, и *поляриметрический*, основанный на изучении вращения плоскости поляризации.

Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)

Закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с толщиной слоя и концентрацией этого вещества:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl},$$

где I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света; ε – молярный коэффициент поглощения; C – концентрация окрашенного вещества, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см.

Физический смысл этого закона можно выразить следующим образом. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

Если прологарифмировать уравнение закона БЛБ и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$, характеризующая поглощающую способность вещества в растворе, является важной характеристикой окрашенного раствора; её называют *оптической плотностью раствора* и обозначают буквой A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины

волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Из этого уравнения вытекает, что *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Долю прошедшего через исследуемый раствор света от интенсивности падающего света $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ называют пропусканием или *коэффициентом пропускания* и обозначают буквой T , %:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%.$$

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%), поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:

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

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного (калибровочного) графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 1.4).

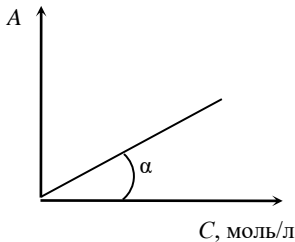


Рис. 1.4. Градуировочный график

При этом *молярный коэффициент поглощения*, ϵ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Чем больше наклон градуировочного графика к оси

концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Физический смысл ε – это оптическая плотность одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\min}}{l \cdot C}, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$$

Можно также использовать табличные данные. Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon \cong n \cdot 10^5$.

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера-Ламберта-Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ C_{\min} по формуле:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{l \cdot \varepsilon_\lambda}.$$

Полагая что $l = 1$ см и $A_{\min} = 0,005$, получим $C_{\min} = 0,005 / (10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем (раствор сравнения).

Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Закон БЛБ строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями проведения;

- монохроматичность проходящего через пробу потока излучения, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения;

- строго определенные интервалы значений рН раствора. Нужный интервал рН среды создается применением буферных растворов;

– постоянство температуры.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону БЛБ в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона БЛБ могут быть физико-химические и инструментальные факторы.

Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.), а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Пример: MnO_4^- – ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме:



С ростом концентрации KMnO_4 каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации MnO_4^- , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы KMnO_4 невысоких концентраций.

Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что «монохроматизация» в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра.

Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямо пропорциональная

зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах – спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике при наличии экспериментально установленной графической зависимости $A=f(C)$ с использованием стандартных растворов можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

Закон аддитивности оптических плотностей

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

$$A = \sum A_i = l \cdot \sum \varepsilon_i \cdot C_i.$$

Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества – компонент 1 и компонент 2, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения полосу с максимумом при длине волны λ_1 , а компонент 2 – полосу с максимумом при длине волны λ_2 . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов (рис. 1.5).

Пример: определение содержания MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов при совместном присутствии. Кривые поглощения водных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ представлены на рис. 1.6.

При $\lambda = 550$ нм раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ незначительно поглощает световые лучи. Оптическая плотность исследуемого раствора A_{550} обусловлена только KMnO_4 . При $\lambda = 430$ нм оптическая плотность исследуемого

раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной KMnO_4 , и оптической плотности, обусловленной $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

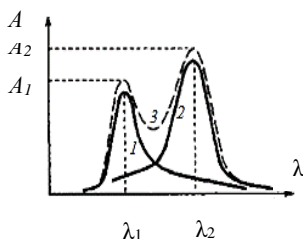


Рис. 1.5. Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии: 1 – полоса поглощения компонента 1; 2 – полоса поглощения компонента 2; 3 – суммарный спектр поглощения раствора

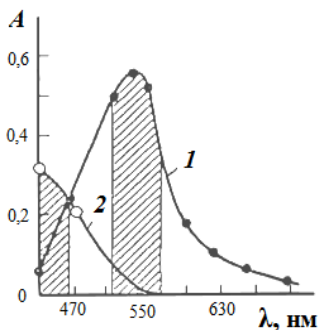


Рис. 1.6. Кривые поглощения водных растворов: 1 – KMnO_4 , 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

На фотоэлектроколориметре измеряют оптические плотности серии стандартных растворов KMnO_4 при 550 и 430 нм и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 430 нм в кюветках с толщиной слоя 1 см и строят три калибровочные прямые в координатах

$$A_{550} = f(C_{\text{KMnO}_4}), A_{430} = f(C_{\text{KMnO}_4}) \text{ и } A_{430} = f(C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}) \text{ (рис. 1.7).}$$

Зная величину оптической плотности исследуемого раствора $A_{550(x)}$, с помощью соответствующего калибровочного графика находят содержание марганца в пробе. Затем определяют величину оптической плотности $A_{430(\text{Mn})}$, используя значение содержания марганца в пробе и соответствующий калибровочный график для марганца при длине

волны 430 нм. Оптическую плотность, соответствующую поглощению света бихроматом калия $A_{430(\text{Cr})}$, рассчитывают по формуле:

$$A_{430(\text{Cr})} = A_{430(x)} - A_{430(\text{Mn})}$$

С помощью калибровочного графика для хрома и величины $A_{430(\text{Cr})}$ определяют содержание хрома в пробе.

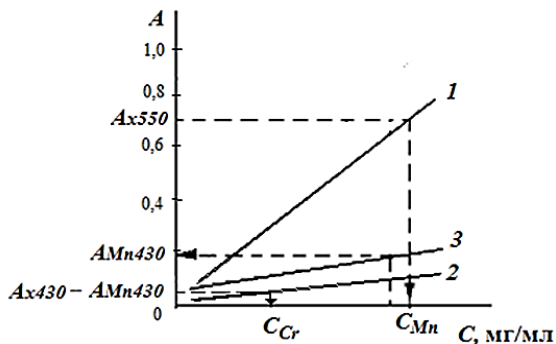


Рис. 1.7. Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих KMnO_4 (1, 2) или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3), от их концентрации (C) при длинах волны 550 и 430 нм

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия и фотоколориметрия)

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает спектрофотометрический и фотоколориметрический анализ.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектров поглощения молекул в оптической области или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества.

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

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ — один из самых старых и распространенных методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие все

новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Молекулы, как и атомы, могут находиться только в определенных энергетических состояниях, например $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. Если излучение определенной длины волны проходит через вещество, не поглощаясь, то, конечно, энергетическое состояние молекул этого вещества останется без изменений. Но если излучение, т. е. лучистая энергия, поглощается, то молекулы вещества переходят из одного состояния E_1 (с меньшей энергией) в другое состояние E_2 (с большей энергией).

Энергия поглощенного фотона определяется уравнением Бора, представляемого в этом случае в следующем виде:

$$\varepsilon = \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота поглощенного излучения.

Полосы в спектре поглощения молекулы располагаются в определенных областях. Энергия молекулы состоит из трех составляющих: энергия движения электронов $E_{эл}$, энергия колебания атомов молекулы $E_{кол}$ и энергия вращения молекулы $E_{вр}$. Таким образом:

$$\Delta E = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр}$$

При изменении только энергии вращения молекулы поглощенные лучи имеют длины волн порядка $50000 \div 100000$ нм. Наблюдаемый спектр называют вращательным; он лежит в далекой ИК-области спектра. Если изменяется энергия колебания атомов молекул, которая обычно связана и с одновременным изменением вращательной энергии, то поглощенные лучи имеют длины волн порядка $2500 \div 20000$ нм. Наблюдаемый спектр называют колебательно-вращательным; он лежит в более близкой к видимой ИК-области. Наконец, если изменяется энергия движения электронов в молекуле, то наблюдаемый спектр называют электронным; он лежит в видимой и УФ-областях спектра.

Причины раздельного рассмотрения спектрофотометрии и ИК-спектроскопии следующие:

- различные процессы и механизмы поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ);
 - для оптических измерений в спектрофотометрии и для измерений в ИК-области используют совершенно различные приборы
- Схема фотометрического анализа представлена на рис. 1.8.

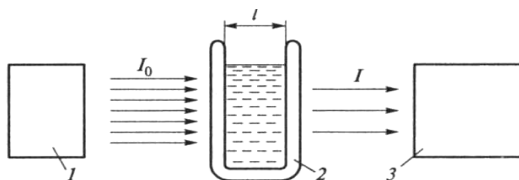


Рис. 1.8. Схема фотометрического анализа:
1 – источник излучения, 2 – кювета, 3 – детектор

При фотоколориметрическом методе анализа измеряют поглощение световых лучей широких участков видимого спектра. При спектрофотометрическом анализе измеряют поглощение монохроматического света. Спектрофотометрический анализ используется для видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областей спектра.

Связь цвета, прошедшего через раствор (окраска раствора), и цвета поглощенного светового потока представлена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Цвет раствора и длины волн света

Цвет раствора и длина волн света, прошедшего через раствор, нм	Цвет и длина волны света, поглощенного раствором, нм
Фиолетовый 400 – 450	Желто-зеленый 550 – 575
Синий 450 – 480	Желтый 575 – 585
Зелено-синий 480 – 490	Оранжевый 585 – 620
Сине-зеленый 490 – 500	Красный 620 – 750
Зеленый 500 – 560	Фиолетовый 400 – 450
Желто-зеленый 550 – 575	Синий 450 – 480
Желтый 575 – 585	Зелено-синий 480 – 490
Оранжевый 585 – 620	Сине-зеленый 490 – 500
Красный 620 – 750	Зеленый 500 – 560

В зависимости от природы окрашенного вещества лучи с одной длиной волны поглощаются сильнее, а с другой длиной волны – слабее. В результате этого световой пучок, выходящий из раствора, окрашен в дополнительный цвет. Следовательно, визуально наблюдаемый цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенных лучей. Для характеристики окрашенных растворов различных соединений используют их спектры поглощения (кривые светопоглощения). Для получения спектра поглощения (кривой светопоглощения), построен-

ной в координатах оптическая плотность (A) – длина волны (λ), проводят серию измерений оптической плотности раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят кривую (рис. 1.9).

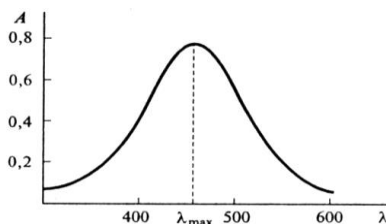


Рис. 1.9. Спектр поглощения света в видимой области

Длина волны, при которой отмечается максимум поглощения света, обозначается через λ_{\max} . При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательнее проводить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это позволяет произвести количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью. Для того чтобы из всей видимой части спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути света перед поглощающими растворами помещают светофильтры.

При колориметрическом методе анализа интенсивность окрашивания (оптическую плотность) анализируемого раствора сравнивают либо с оптической плотностью раствора, концентрация которого известна (стандартный раствор), либо раствора, не содержащего определяемого вещества (раствор сравнения). Сравнение ведут визуально (метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок) или при помощи приборов, снабженных фотоэлементами, – фотоэлектроколориметров (ФЭК). При визуальном анализе добиваются равенства оптической плотности (интенсивности окрашивания) анализируемого и стандартного растворов.

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, но в отличие от последних в спектрофотометрии, как сказано выше, используют поглощение монохроматического света, т. е. света очень узкого интервала длин волн ($1 \div 2$ нм).

Достоинства спектрофотометрических методов при сравнении их с фотоколориметрическими следующие:

- более высокая чувствительность и точность количественного определения, а также возможность работы с «бесцветными» для глаза рас-

творами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра;

– возможность анализа большого количества компонентов в смеси.

Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии.

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства.

1. Источник света. В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных приборах – вольфрамовые лампы накаливания, ртутные лампы, газонаполненные водородные, штифт Нернста и глобар.

2. Монохроматор. Пучок света от источника света проходит через монохроматор (светофильтр, призма), который пропускает излучение с заданной длиной волны. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия).

Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Это обычные цветные стекла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ($\Delta\lambda = 5-10$ нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания.

Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных щелочноземельных металлов (для инфракрасной спектроскопии – NaCl, KBr, LiF). С их помощью можно получить в широком интервале длин волн свет высокой монохроматичности. Кюветы при этом изготавливают из тех же материалов. В качестве растворителей используют хлороформ, CCl_4 и другие органические растворители.

Требования к растворителям:

– не должны поглощать свет, т.е. должны быть оптически прозрачными;

– не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом;

– хорошо растворять исследуемое вещество.

Источником монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК-областях служит лазер, который испускает излучение определенной, дискретной длины волны.

Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приемником (детектором). Это фотоэлементы в фотоколориметрах и фотоумножители в спектрофотометрах.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Аппаратура. На практике обычно определяют отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый раствор и через чистый растворитель или раствор сравнения, близкий по составу с исследуемым раствором.

Приборы, применяемые в абсорбционной спектроскопии, классифицируют следующим образом:

1. *По способу монохроматизации* светового потока: приборы с призмным монохроматором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации, называются спектрофотометрами; если в качестве монохроматора служит светофильтр – то фотоэлектродориметры, фотометры.

2. *По способу измерения*: однолучевые с прямой схемой измерения (КФ – 77), и двухлучевые с компенсационной схемой (КФ – 3, КФК – 3, КФК – 2МП).

3. *По способу регистрации измерений*: регистрирующие и нерегистрирующие.

Основные приемы фотометрических измерений.

Почти во всех ФХМА используются два основных методических приема.

- метод прямых измерений;
- метод косвенных измерений (метод титрования).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала), от природы анализируемого вещества и его концентрации. Аналитический сигнал – это величина, которая характеризует свойство и концентрацию вещества. Это может быть оптическая плотность, интенсивность спектральных линий и т.д. Аналитический сигнал дают нам используемые приборы.

Наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика 2) метод стандартов; 3) метод добавок. Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного (калибровочного) графика.

Закон Бугера-Ламберта-Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости A_λ от концентрации C .

Для определения концентрации вещества при помощи градуировочного графика (калибровочная прямая) готовят серию стандартных окрашенных растворов, концентрации которых охватывают область возможных определяемых концентраций. Затем измеряют величины их оптических плотностей и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Для этого по оси ординат откладывают значения оптических плотностей растворов, а по оси абсцисс – их концентрацию. Полученные точки соединяют прямой линией. В случае правильно построенного графика он представляет собой отрезок прямой, проходящей через начало координат (рис. 1.10, а).

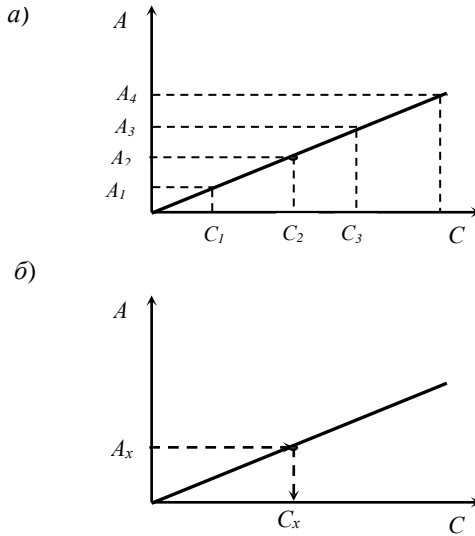


Рис. 1.10. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества (градуировочный график)

Определение концентрации раствора при помощи калибровочного графика выполняется следующим образом (рис. 1.10, б): величина оптической плотности анализируемого раствора отмечается на оси ординат. Из этой точки проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и отсчитывают искомую концентрацию.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве по-

следнего используют либо дистиллированную воду, либо раствор, включающий все реактивы кроме анализируемого вещества. Раствор реактива используют только в тех случаях, когда применяемый реагент обладает собственной окраской. Важным моментом выполнения фотоколориметрического анализа является измерение оптической плотности окрашенных растворов. Для этого используют фотоколориметры различной конструкции. В зависимости от оптической схемы прибора все фотоколориметры делятся на два типа: однолучевые и двухлучевые.

Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

Метод стандартов. Фотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении интенсивности поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве раствора сравнения можно использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым ионом окрашенное соединение. Если добавляемый реагент и все остальные компоненты раствора сравнения бесцветны и, следовательно, не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения можно использовать дистиллированную воду. В одну колбу помещают исследуемый раствор, в другую раствор исследуемого вещества с известной концентрацией, добавляют необходимые реагенты и определяют оптические плотности растворов. Концентрацию исследуемого вещества находят по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{ст}}},$$

где A_x и $A_{\text{ст}}$ – концентрации исследуемого и стандартного раствора; A_x и $A_{\text{ст}}$ – оптические плотности исследуемого и стандартного раствора соответственно.

Метод добавок. Метод используется в тех случаях, когда анализируемая проба содержит много иных компонентов, кроме определяемого. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем

стандартного раствора до концентрации $C_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала:

$$C_x = C_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x} \quad \text{или} \quad C_x = C_a \cdot \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

где C_x – концентрация определяемого компонента; I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы; $I_{x+ст}$ – интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

При графическом определении концентрации методом добавок строят график зависимости оптической плотности от концентрации добавки (рис. 1.11). Через полученные экспериментальные точки проводят прямую до пересечения ее с осью концентрации. По абсолютному значению отрезка OC_x на оси абсцисс определяют концентрацию исследуемого раствора.

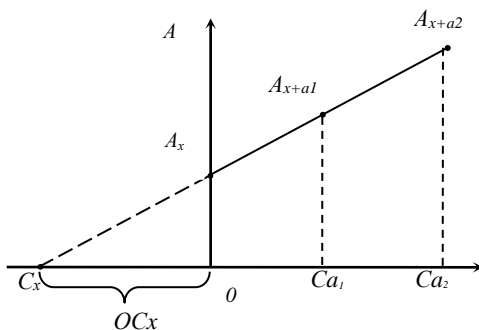


Рис. 1.11. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации исследуемого вещества

Через полученные экспериментальные точки проводят прямую до пересечения ее с осью концентрации. По абсолютному значению отрезка OC_x на оси абсцисс определяют концентрацию исследуемого раствора.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I - V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится на кривой титрования. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

Фотометрическое титрование.

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора.

По результатам измерения строят кривую титрования в

координатах $A=f(V)$, где V – объем прибавленного титранта. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности.

Фотометрическое титрование – это титрование с измерением A как на фотоколориметрах, так и на спектрофотометрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью. Пример: титрование MnO_4^- – ионов раствором $FeSO_4$ – так называемый безиндикаторный метод. Титрование проводят при $\lambda=528$ нм (аналитическая длина волны MnO_4^-) и $\epsilon_{\lambda}=2400$. Кривая фотометрического титрования раствора перманганата калия раствором, содержащим Fe^{2+} , представлена на рис. 1.12.

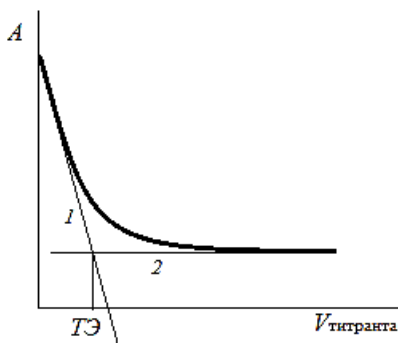


Рис. 1.12 Кривая фотометрического титрования раствора $KMnO_4$ раствором, содержащим Fe^{2+}

Прямые 1 и 2 соответствуют изменению A до и после точки эквивалентности.

Качественный и количественный анализ.

Широкие полосы молекулярных спектров чаще всего не дают характеристических параметров, поэтому **качественный анализ** в молекулярной адсорбционной спектроскопии без каких-либо химических стадий затруднен.

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) находит применение для анализа продуктов нефтехимии. В других областях она используется редко из-за перекрывания полос поглощения и малой специфичности.

Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет спектроскопия в ИК-области. В

основе метода – неповторимость ИК-спектра соединения.

В основе **количественного анализа** лежит закон Бугера-Ламберта-Бера

$$A_{\lambda} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Индекс « λ » указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому излучению длиной волны λ .

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, является: длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Длина волны. При определении одного вещества измерения ведут при λ , отвечающей максимуму полосы поглощения. При наличии большего числа полос оптическую плотность измеряют при λ наиболее интенсивной полосы.

Оптическая плотность. Погрешности слишком велики, если $0,01 > A_{\lambda} > 1,5$. Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет $0,1 \div 1,0$ единиц, оптимальный – $0,2 \div 0,6$ единиц: наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$. При решении некоторых задач удобнее оперировать величиной T – пропусканием, а не A_{λ} .

Толщина светопоглощающего слоя (l) Из уравнения закона БЛБ следует, что чем больше l , тем больше A и тем меньше предел обнаружения. Однако с увеличением l возрастают ошибки, связанные с рассеянием света (особенно при работе с желтыми растворами). Поэтому обычно применяют кюветы с $l < 5$ см.

Аналитическая реакция. Одной из важнейших операций фотометрических определений является превращение вещества в окрашенное соединение. Случаи, когда анализируемый раствор окрашен, сравнительно редки. Поэтому чаще всего определяемый элемент (или сложное вещество) переводят в окрашенное соединение, используя реакции окисления-восстановления или комплексообразования. Если для перевода определенного элемента в окрашенное соединение известно несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

Методы нефелометрии и турбидиметрии

Частицы могут поглощать и (или) рассеивать падающий свет. Количественный анализ, основанный на регистрации параметров рассеяния, осуществляется методами нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света (I_s), рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества.

При анализе вещество переводят в коллоидное состояние и по степени рассеяния определяют количество коллоидных частиц. Метод нашел применение при анализе белка, лекарственных препаратов, определении мутности воды, при дисперсном анализе порошков. Этот метод используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений (ВМС), формы и размеров дисперсионных систем.

В нефелометрии интенсивность потока I_s , рассеиваемого частицами, подчиняется **уравнению Релея**:

$$I_s = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4},$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; K – коэффициент пропорциональности, N – общее число частиц; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света.

Во многих случаях рассеяние увеличивается с увеличением размеров дисперсных частиц и уменьшением длины волны падающего излучения. Для частиц, диаметр которых соизмерим с λ , интенсивность рассеяния, согласно уравнению Релея, увеличивается обратно пропорционально λ^4 . При увеличении размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от λ ослабляется.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света (I_a), поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества.

При турбидиметрическом анализе регистрируется световой поток, прошедший через исследуемый раствор, содержащий частицы, и ослабленный вследствие поглощения и рассеяния света частицами. Коэффициент ослабления пропорционален концентрации взвешенных частиц и в определенном интервале концентраций подчиняется **закону Бугера-Ламберта-Бера**. В турбидиметрии интенсивность света I_a , поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии окрашенных растворов.

$$I_a = I_0 \cdot 10^{-kC},$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; C – концентрация частиц, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см; k –

молярный коэффициент мутности раствора, его определяют с помощью калибровочного графика в каждом конкретном случае.

При этом необходимо соблюдать условия получения коллоидных растворов и обеспечения их устойчивости, так как на размеры частиц и оптические свойства получаемых растворов оказывают влияние концентрации смешиваемых растворов, порядок и скорость смешения, температура, наличие посторонних примесей и т.д. Взвеси должны иметь малую растворимость и не оседать в процессе анализа. Для увеличения устойчивости взвесей и эмульсий анализ проводят в водно-органической среде при добавлении стабилизирующих добавок.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)) – метод количественного элементного анализа, основанный на исследовании атомных спектров поглощения (абсорбции) электромагнитного излучения. Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетическое состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента, которые являются основой качественного анализа. Количественный анализ в ААС основан на законе Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{атом}},$$

где $C_{\text{атом}}$ – концентрация атомного пара определяемого элемента:

$$C_{\text{атом}} = \tilde{k} C,$$

где \tilde{k} – коэффициент атомизации, C – концентрация определяемого вещества, используемая в законе БЛБ:

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

где k – коэффициент пропорциональности, величина полностью эмпирическая, характеризующая конкретный прибор и условия.

Установка для работы в ААС состоит из блоков (рис. 1.13):

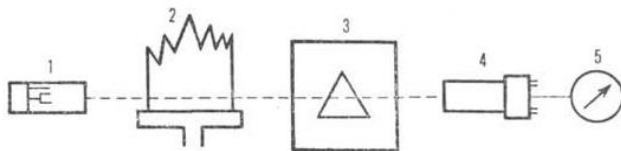


Рис. 1.13 Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующий или показывающий прибор

– Источник резонансного излучения – обеспечивает интенсивное монохроматическое излучение просвечивающее линии определяемого элемента. Для этого применяются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

– Атомизатор – перевод пробы в атомарный пар. Применяются атомизаторы двух типов: пламенные и электротермические. *Пламенные* – распыленная проба (обычно в виде раствора) подается в пламя смеси воздуха и горючего газа (пропан, ацетилен и др.). *Электротермические* – проба помещается в графитовое устройство, разогреваемое электрическим током.

– Спектральный прибор (монохроматор) – служит для выделения аналитической линии определяемого элемента.

– Индикация и регистрация сигнала – осуществляется автоматически.

Достоинства атомно-абсорбционного анализа – простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа.

Недостатки метода – невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения и, как правило, необходимость перевода проб в раствор.

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Методы *атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)* основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами или ионами вещества в газообразном состоянии. Атомы вещества возбуждаются пламенем, искрой или электрической дугой. Возбужденные атомы или ионы, возвращаясь в нормальное или более низкое возбужденное состояние, испускают свет, который диспергирующим элементом (призмой или дифракционной решеткой) разлагается в спектр. Каждый атом имеет свой характерный спектр, анализ которого позволяет определить вид атома и его содержание в

пробе.

Качественный спектральный анализ (часто спектральным анализом называют именно методы АЭС) основан на свойстве каждого элемента излучать характерный линейчатый спектр. Необходимо отыскать линии определяемого элемента по длине волны и интенсивности, а также учесть помехи, связанные с наложением линий других элементов. Спектральные линии многих элементов приведены в таблицах специальных атласов.

Количественный эмиссионный анализ основан на зависимости интенсивности спектральной линии I от концентрации C , описываемой уравнением Ломакина-Шайбе:

$$I = a \cdot C^b,$$

где a – коэффициент, зависящий от работы электродов, b – коэффициент, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами. Логарифмируя это уравнение, получаем

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

Линейная зависимость $\lg I$ от $\lg C$ удобна для построения градуировочного графика и является основой количественного спектрального анализа.

В количественном спектральном анализе обычно используют интенсивность не отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух линий, которые составляют аналитическую пару и принадлежат разным элементам. Это позволяет скорректировать требования к постоянству условий возбуждения и регистрации спектров.

Линию определяемого элемента обычно называют *аналитической линией* (или линией примеси), ее интенсивность обозначают $I_{\text{пр}}$. Вторую линию называют *линией сравнения* и выбирают так, чтобы отношение интенсивностей зависело только от концентрации определяемого элемента. В качестве линии сравнения иногда используют линию *внутреннего стандарта*, который вводят в анализируемую пробу, или линию *основы* – линию элемента, содержащегося в большом количестве в пробе. Интенсивность линии сравнения обозначают $I_{\text{осн}}$.

Отношение интенсивностей линий аналитической пары равно

$$\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{осн}}} = A e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cdot C^b,$$

где A – вероятность перехода из возбужденного состояния в более низкое состояние; ΔE – разность энергий возбуждения аналитической линии и линии основы; k – постоянная Больцмана.

Из уравнения видно, что даже при постоянной концентрации компонентов в плазме относительная интенсивность спектральной линии зависит от температуры. Обычно подбирают линии, которым соответствуют сравнительно небольшие ΔE (не более 1 эВ) и элементы с близкими потенциалами ионизации, интенсивности линий тоже не должны резко отличаться. Пара линий, удовлетворяющая этим требованиям, называется *гомологической парой*.

В зависимости от способа оценки интенсивностей различают следующие методы количественного спектрального анализа: 1) визуальные; 2) фотографические; 3) фотоэлектрические.

Визуальные методы. С помощью спектрального прибора по спектру можно установить количественный состав анализируемой пробы и по яркости спектральных линий оценить содержание элементов.

Фотографические методы. Спектры стандартных и анализируемых материалов снимают на фотографическую пластинку. После соответствующей обработки на пластинке остается изображение спектра – спектральные линии с различной плотностью почернения. Линии фотометрируют, строят градуировочные графики и по ним определяют содержание элемента в пробе.

Фотоэлектрические методы основаны на прямом фотометрическом определении интенсивности спектральных линий с помощью фотоэлемента или фотоумножителя.

Фотометрия пламени – оптический метод количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания.

Для получения спектров анализируемое вещество переводят в атомный пар в пламени. Термическая пламенная фотометрия – разновидность атомного эмиссионного спектрального анализа. В этом методе анализируемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя горючей смеси воздуха или N_2O с углеводородами (пропаном, бутаном, ацетиленом). При этом растворитель и соли определяемых металлов испаряются и диссоциируют на свободные атомы. Атомы металлов и образовавшиеся в ряде случаев молекулы их оксидов и гидроксидов возбуждаются и излучают световую энергию. Из всего спектра испускания выделяют характерную для определяемого элемента аналитическую линию (с помощью светофильтра или монохроматора) и фотоэлектрически измеряют ее интенсивность, которая служит мерой концентрации данного элемента. Метод позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные ме-

таллы, а также ионы некоторых других элементов, например, галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.

Люминесцентный анализ

Люминесценция (свечение) – один из видов излучения вещества, избыточного над тепловым излучением тела при данной температуре, и обладающее длительностью не менее чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний.

От излучения нагретых тел она отличается своей неравномерностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию.

Люминесценция возникает в результате перехода электронно-возбужденных атомов, молекул, ионов, радикалов – *центров люминесценции* – в нормальное (основное) состояние. Частица преобразует поглощенную энергию в собственное излучение.

Важнейшей особенностью применения люминесцентного метода анализа является его использование для определения микропримесей. Этим методом анализа можно определить почти любой элемент, органические соединения и другие вещества.

Люминесценцию подразделяют:

по виду спектра:

- ИК (инфракрасная)
- видимая
- УФ (ультрафиолетовая)
- рентгеновская;

по способу возбуждения:

– *фотолюминесценция* – возбуждается под действием света (поглощение лучистой энергии).

– *рентгенолюминесценция* – возбуждается под действием рентгеновского излучения (экраны рентгеновских аппаратов, рентгеновские кассеты при съемке);

– *радиолюминесценция* – возникает при действии α , β -лучей и γ -излучения. Подтверждается открытием явления радиоактивности, обнаружением ионизирующих излучений;

– *катодолюминесценция* – вызывается движущимися электронами (свечение экрана телевизора);

– *триболлюминесценция* – вызывается трением;

– *электролюминесценция* – вызывается электрическим полем (свечение неоновых реклам, ламп дневного света);

– *хемиллюминесценция* – протекает при химических реакциях. Если она происходит в живых существах – биоллюминесценция (светляч-

ки, гнилушки);

– *кристаллолюминесценция* – возбуждается процессами кристаллизации;

по длительности свечения:

– *флуоресценция* – свечение, прекращающееся сразу же после удаления источника возбуждения.

– *фосфоресценция* – свечение, продолжающееся более или менее длительное время после удаления источника возбуждения свечения.

Механизм возникновения люминесценции. Кванты света при воздействии на атом вещества переводят один или несколько электронов на более высокие энергетические уровни, соответствующие возбужденному состоянию атома.

Процесс возникновения люминесценции состоит из трех основных этапов:

- поглощение возбуждающей энергии, переводящее молекулы вещества в неравновесное состояние;
- преобразование поглощенной энергии внутри молекулы;
- высвечивание избыточной энергии и возвращение молекул в равновесное состояние.

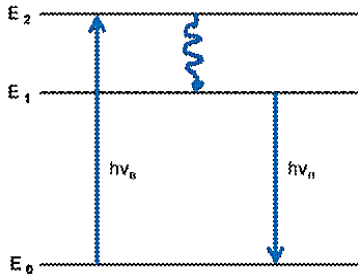


Рис. 1.14. Схема возникновения люминесценции: E_0 – уровень основного состояния; E_1 , E_2 – уровни возбужденного состояния

Вертикальными стрелками обозначают переходы электронов в результате поглощения или излучения световых квантов, причем длины стрелок пропорциональны частотам или обратно пропорциональны длинам волн. Из схемы видно, что длины волн спектра флуоресценции обычно больше, чем спектра поглощения.

При возбуждении молекул (или атомов) облучением их светом молекула переходит в возбужденное состояние. Время жизни молекулы (атома) в возбужденном состоянии составляет 10^{-8} секунды.

Если за это время молекула не передаст свою избыточную энергию другим молекулам благодаря удару, то она излучает световую энергию, переходя в основное состояние либо прямо, либо ступенчато.

При прямом переходе молекула излучает столько же энергии, сколько она поглотила, а при ступенчатом переходе – меньше.

Деактивация электронно-возбужденного состояния молекулы может проходить в результате излучательного процесса (прямые стрелки на рис. 1.14) или безызлучательного процесса (волнистая стрелка на рис. 1.14).

Выход люминесценции. Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется *энергетическим* ($\varphi_{\text{эн}}$) и *квантовым* ($\varphi_{\text{кв}}$) выходами люминесценции.

Энергетический выход люминесценции - отношение излучаемой энергии люминесценции к энергии, поглощаемой при возбуждении излучения.

$$\varphi_{\text{эн}} = E_{\text{л}}/E_{\text{с}}$$

Квантовый выход люминесценции - отношение числа излучаемых квантов к числу поглощенных.

$$\varphi_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{с}},$$

где $E_{\text{л}}$ и $E_{\text{с}}$ – энергия люминесценции и энергия поглощенного света $N_{\text{л}}$ и $N_{\text{с}}$ – число испускаемых и поглощенных квантов.

Связь между $\varphi_{\text{эн}}$ и $\varphi_{\text{кв}}$ легко установить, если учесть, что энергия N квантов равна

$$E = Nh\nu,$$

следовательно

$$\varphi_{\text{эн}} = N_{\text{л}}h\nu_{\text{л}}/N_{\text{с}}h\nu_{\text{с}}$$

$$\varphi_{\text{эн}} = \varphi_{\text{кв}} (\nu_{\text{л}}/\nu_{\text{с}}).$$

Из уравнения следует, что если ($\nu_{\text{л}} < \nu_{\text{с}}$), то $\varphi_{\text{эн}} < \varphi_{\text{кв}}$

Вероятности излучательных α и безызлучательных β переходов могут существенно отличаться. Если N – общее число возбужденных молекул, то число квантов люминесценции равно

$$N_{\text{л}} = N\alpha.$$

Число поглощенных квантов составит

$$N_{\text{с}} = N\alpha + N\beta.$$

Тогда, принимая во внимание определение квантового выхода люминесценции, получим

$$\varphi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta).$$

Вследствие многочисленности безызлучательных процессов вероятность β сравнима с вероятностью излучательных процессов α , или существенно больше ее, поэтому $\varphi_{\text{кв}} \ll 1$. Квантовый выход зависит от состава и структуры центра люминесценции, природы растворителя, температуры, наличия посторонних примесей.

Для всех частот, определяющих спектр возбуждения молекулы, находящейся в растворе, вероятности излучательных и безызлучательных переходов равны. Это объясняется тем, что процессы колебательной релаксации происходят очень быстро: за время порядка 10^{-12} с молекулы приобретают температуру окружения (среды). При этом выполняется закон *С.И. Вавилова*: квантовый выход люминесценции в растворах не зависит от длины волны возбуждающего излучения для любого ее значения в области полосы поглощения.

Измерение абсолютных значений квантовых выходов $\varphi_{\text{эл}}$ и $\varphi_{\text{кв}}$ – сложная задача. Поэтому в практике аналитических исследований измеряют так называемый *относительный выход люминесценции* φ путем измерения интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ в зависимости от концентрации C при постоянных условиях возбуждения.

Тушение люминесценции. Как следует из уравнения $\varphi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta)$, увеличение вероятности безызлучательных переходов β приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции.

Тушением люминесценции называют процессы, приводящие к безызлучательным переходам энергии, поглощенной центром люминесценции.

Концентрационное тушение люминесценции описывается уравнением:

$$B = B_0 \cdot e^{-k(c-c_0)},$$

где B и B_0 – выход люминесценции при концентрации c и c_0 , c_0 – пороговая концентрация, по достижению которой развивается концентрационное тушение, k – постоянная.

С повышением температуры уменьшение выхода свечения. С повышением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает вероятность безызлучательных переходов, а также вероятность диссоциации возбужденных частиц, происходящая без излу-

чения квантов света.

На выход люминесценции оказывают отрицательное влияние многие примеси. Тушение люминесценции лежит в основе нескольких методик их определения.

Прибором для проведения люминесцентного анализа является флуориметр. Принцип действия флуориметра основан на оптическом явлении флуоресценции – свечении вещества в момент воздействия возбуждающим светом.

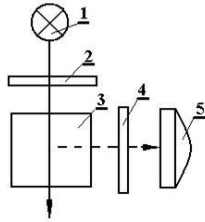


Рис.1.15. Схема флуориметра: 1 – источник излучения; 2, 4 – светофильтры; 3 – кювета с исследуемым раствором; 5 – приемник света

Свет от источника освещения 1 проходит через светофильтр 2 и падает на кювету 3 с исследуемым раствором. Приемник света 5 измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света. Светофильтр 4 пропускает свет от источника возбуждения.

Качественный и количественный анализ.

Качественный анализ основан на способности исследуемого вещества в соответствующих условиях люминесцировать или, реже, гасить люминесценцию. Возникновение или исчезновение люминесценции обычно наблюдается визуально.

Большое значение имеет люминесцентный анализ в биологии и медицине для диагностики заболеваний, в сельском хозяйстве и пищевой промышленности для определения жизнеспособности семян, сорт муки, стадия загнивания и др.

Количественный анализ основан на использовании соотношения $I_{\text{л}} = kc$, связывающего интенсивность флуоресценции с концентрацией флуоресцирующего вещества. Обычно применяется метод градуировочного графика на основе этого уравнения.

Практически определение компонента, образующего люминесцирующее соединение в растворе, проводят по следующей схеме:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в люминесцирующее соединение.

2. Облучение пробы источником УФ-излучения.

3. Определение интенсивности люминесценции анализируемого и стандартных растворов.

4. Определение градуировочной характеристики и расчет содержания определяемого компонента.

Люминесцентные индикаторы изменяют цвет или интенсивность люминесценции в зависимости от свойств участников реакции, pH раствора или присутствия окислителя. Применение люминесцентных индикаторов позволило решить ряд сложных аналитических задач, связанных с анализом мутных и окрашенных сред.

Флуоресцируют соединения, катионы которых образуют с данным реагентом бесцветные соединения. Например, флуоресцируют комплексы Be, Mg, Ca, Al, Zn и других катионов с многими реагентами. А комплексы с окрашенными катионами Cr, Fe, Ni, Cu и другие флуоресцируют редко. Причиной является низкое расположение энергетических уровней этих ионов.

Люминофоры – это синтетические вещества, способные люминесцировать. Могут быть в любом агрегатном состоянии.

По химической природе люминофоры разделяются на неорганические и органические.

Органические люминофоры, выпускаемые под названием люмогенов (например, люмоген светло-желтый, люмоген оранжево-красный), - обычно довольно сложные органические вещества разнообразного строения, обладающие яркой люминесценцией под действием ультрафиолетовой и часто также коротковолновой части видимого света. Они применяются как декоративные краски, в полиграфии, для люминесцентной отбелики тканей, в гидрологии – для люминесцентной метки песка, в люминесцентной микроскопии. Краски из органических люминофоров обладают большей яркостью и чистотой цвета, чем обычные.

Неорганические люминофоры разделяются на следующие основные типы:

1. Люминофоры, возбуждаемые светом (фотолюминофоры) – находят разнообразные применения, например для аварийного освещения, светящихся красок, маркирующих обозначений.

2. Люминофоры для электронно-лучевых трубок электронно-оптических преобразователей (катодолюминофоры).

3. Люминофоры, возбуждаемые рентгеновскими лучами (рентгенолюминофоры). Для рентгеновских экранов визуального наблюдения применяются люминофоры с желто-зеленым свечением, соответству-

ющей области наибольшей чувствительности глаза; для рентгенографии – люминофоры с синим свечением.

4. Люминофоры, возбуждаемые ядерными излучениями.

5. Электролюминофоры.

6. Кристаллофосфоры люминесцируют под действием света, потока электронов, проникающей радиации, электрического тока и т. д. Кристаллофосфорами могут быть только полупроводники и диэлектрики. Механизм свечения кристаллофосфоров в основном рекомбинационный. Спектр люминесценции кристаллофосфоров может меняться от ультрафиолетового до инфракрасного.

Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление, то есть преломляется (рис. 1.16).

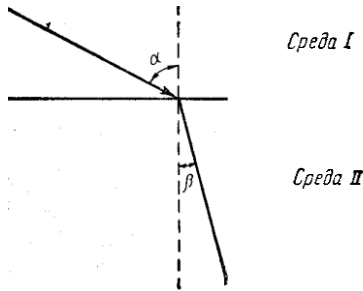


Рис. 1.16. Изменение направления светового луча

Преломление света (рефракция) обусловлено различной скоростью распространения света в разных средах. Отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) равно отношению скорости распространения света в среде I (v_1) к скорости распространения света в среде II (v_2) и является постоянной величиной для определенных двух сред:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n,$$

где n – показатель преломления среды II (по отношению к среде I).

Показатель преломления раствора зависит от природы вещества, температуры, длины волны света и концентрации.

При понижении температуры показатель преломления увеличивается, при повышении уменьшается. Измеряют показатель преломления при постоянной температуре, чаще всего при 20°C. Если температура отличается от 20°C, то вносят поправку, рассчитывая ее по формуле:

$$n_t = n_{20} + (20 - t) \cdot 0,0002,$$

где t – температура, при которой производилось измерение.

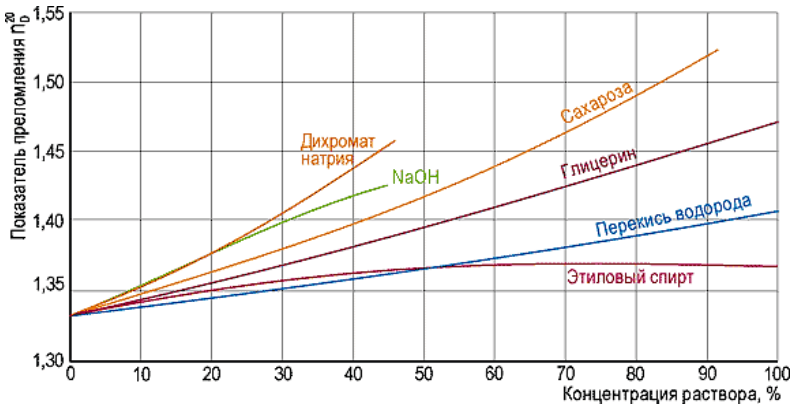


Рис. 1.17. Зависимость показателя преломления водных растворов некоторых веществ от концентрации

При точных измерениях показатель преломления определяют, используя монохроматический свет натриевой лампы. Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной физико-химической константой, характеризующей подлинность и чистоту вещества. При количественном рефрактометрическом анализе концентрацию вычисляют по графику зависимости показателя преломления от концентрации раствора (рис. 1.17).

Аппаратурное оформление рефрактометрического анализа. Определение показателя преломления производят при помощи рефрактометров. Основные конструкционные элементы рефрактометра: две призмы 1, 2, между которыми помещают слой исследуемой жидкости 3, окуляр и шкала с делениями для отсчета 5 (рис. 1.18).

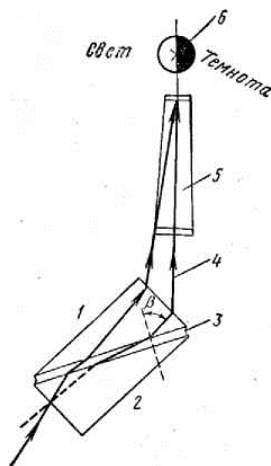


Рис. 1.18. Оптическая схема рефрактометра типа Аббе: 1, 2 – призмы; 3 – слой исследуемой жидкости; 4 – луч; 5 – окуляр; 6 – световое поле

Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы. Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр рефрактометра.

Отсчет производят с точностью до четвертого знака после запятой. Наблюдения и отсчет повторяют 2 – 3 раза. Для этого капли испытуемого вещества наносят вновь и повторяют измерения. Среднее из полученных отсчетов есть величина показателя преломления исследуемой жидкости. Расхождение между результатами отдельных отсчетов не должно превышать трех единиц в четвертом знаке. Точность показаний рефрактометра время от времени необходимо проверять, используя жидкости с точно известными показателями преломления. Обычно это – бромнафталин, имеющий показатель преломления 1,6588 при 20°C или вода с показателем преломления 1,3330 при 20°C.

При отклонениях в показаниях рефрактометра прибор настраивают в соответствии с инструкцией.

Рефрактометры типа Аббе – главной и характерной частью рефрактометра является так называемый призмный блок, состоящий из измерительной и осветительной призм.

При измерении показателя преломления между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями обеих призм находится тонкий слой жидкости. Поверхность гипотенузной грани осветительной

призмы изготавливается матовой.

Рефрактометр РЛУ – лабораторный универсальный рефрактометр (РЛУ) состоит из следующих конструктивных элементов (рис. 1.19): массивной станины 1 со стойкой призмного блока, зрительной трубы, шкалы с визирной трубкой. При достаточной освещенности при работе можно не пользоваться искусственным светом.

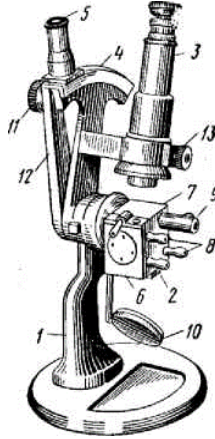


Рис. 1.19. Рефрактометр РЛУ:

1 – станина; 2 – призмный блок; 3 – зрительная труба; 4 – шкала; 5 – визирная труба; 6, 7 – полые камеры; 8 – штуцера для воды; 9 – штуцер для термометра; 10 – зеркало; 11 – маховик; 12 – алидада; 13 – маховик компенсатора

Подвижно закрепленное зеркало располагают таким образом, чтобы отраженный им свет попадал в окно осветительной призмы. Установление постоянной температуры прибора осуществляется циркуляцией воды необходимой температуры через нижнюю и верхнюю (6 и 7) полые камеры призмного блока 2, в которые вмонтированы осветительная и измерительная призмы. Вода поступает и выводится через штуцера 8. Термометр, контролирующей температуру воды, вставляют в штуцер 9. Температура воды поддерживается с точностью $\pm 0,1 - 0,2^\circ$. Пропускание воды через прибор начинают за 15 мин до начала работы.

Перед началом работы надо проверить и провести юстировку прибора. Для этого открывают затвор и разъединяют камеры призмного блока. Устанавливают грань измерительной призмы горизонтально и наносят на нее несколько капель дистиллированной воды, после чего призмный блок закрывают. Визирную трубу и окуляр зрительной трубы устанавливают так, чтобы резко было видно в поле

зрения деления шкалы и перекрытья. Вращая маховик *11* алидады, устанавливают визирную линию на совпадение с делением 1,333 шкалы (показатель преломления воды при 20°). Маховик *13* компенсатора дисперсии поворачивают так, чтобы граница светлой и темной половин поля была четкой и не имела радужной окраски. Если эта граница точно совпадает с линией полного внутреннего отражения, обозначенной на световом поле крестиком, то прибор установлен правильно.

Если совмещения нет, то при помощи торцевого ключа винт в отверстии корпуса зрительной трубы поворачивают таким образом, чтобы граница света и темноты совместилась с крестиком. После проверки прибора раскрывают призмный блок и тщательно вытирают грани призм фильтровальной бумагой и тканью, не оставляющей на рабочей поверхности призм ворсинок. На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно закрывают призмный блок. Вращением маховика *11* изменяют положение призмного блока до тех пор, пока граница света и тени не войдет в поле зрения. При помощи компенсатора дисперсии *13* устраняют радужную окраску границы и совмещают граничную линию с крестиком.

По положению визирной линии на шкале производят отчет показателя преломления. После каждого определения плоскости соприкосновения камер промывают дистиллированной водой, спиртом и вытирают.

Рефрактометр ИРФ-22 – прибор ИРФ-22 типа Аббе, выпускаемый отечественной промышленностью, имеет ряд конструктивных особенностей, которые делают его более удобным в обращении и работу с ним менее утомительной, чем с РЛУ.

Вместо внешней секторной неподвижной шкалы в этом приборе имеется стеклянная шкала, помещенная внутри корпуса прибора. Шкала эта перемещается соответственно повороту призмного блока. Специальная оптическая система позволяет видеть в зрительную трубу шкалу показателей преломления и визирную линию одновременно с полем, где располагается крестик, с центром которого совмещается граничная линия света и темноты в процессе измерений (рис. 1.18). Пределы измерений величин показателя преломления 1,3-1,7 то есть такие же, как и у рефрактометра РЛУ.

Автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации показателя преломления n в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

Лабораторная работа № 1

Фотометрическое определение содержания железа методом добавок

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения элементов в строительных материалах; определить содержание железа в растворе методом добавок.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; мерные колбы на 100 мл (4 шт.); пипетки на 10 мл (2 шт.); стандартный раствор железа (0,864 г неветренных железоаммонийных квасцов растворяют в воде, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 л. Раствор содержит железа 0,1 мг/мл); 10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты; 25%-ный раствор аммиака; исследуемый раствор, содержащий Fe^{3+} .

Сущность анализа. Определяют содержание железа в исследуемом растворе, используя метод добавок. Сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфобензойная кислота) с ионами Fe^{3+} образует ряд комплексных соединений. При $\text{pH} = 8-11$ образуется окрашенный комплексный анион, содержащий железо. Этот метод позволяет исключить влияние состава анализируемого раствора.

Ход анализа. Возьмите четыре одинаковые мерные колбы. Пипеткой отберите по 3 мл анализируемого раствора железа и поместите в первые 3 мерные колбы на 100 мл. Во вторую колбу прилейте 2,5 мл стандартного раствора железа, в третью – 5 мл стандартного раствора железа. Затем в каждую из трех колб добавьте по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 мл раствора аммиака. Дистиллированной водой доведите колбы до метки и тщательно перемешайте растворы. В четвертую колбу поместите по 5 мл растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, водой доведите до метки и перемешайте.

На фотоэлектроколориметре, используя фиолетовый светофильтр, определяют оптическую плотность раствора первой колбы A_x , второй A_{x+a_1} и третьей колбы A_{x+a_2} относительно четвертого раствора. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не менее 3 раз и находят среднее значение.

Содержание вещества расчетным путем определяют по формулам

$$C_x = \frac{C_{a_1} \cdot A_x}{A_{x+a_1} - A_x}, \quad C_x = \frac{C_{a_2} \cdot A_x}{A_{x+a_2} - A_x}$$

где C_{a_1} и C_{a_2} – концентрация стандартного раствора во второй и третьей колбах соответственно, мг/мл.

При графическом определении строят график зависимости оптической плотности от концентрации стандартного раствора (рис. 1.20). Через полученные три точки проводят прямую до пересечения ее с осью концентрации. По абсолютному значению отрезка OC_x на оси концентраций определяют концентрацию исследуемого раствора.

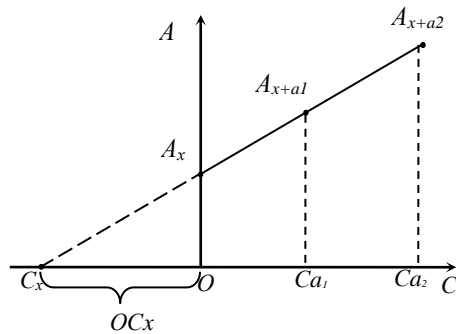


Рис. 1.20. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации исследуемого вещества

Требования к отчету. В отчете приводят

название, цель и ход работы. По данным опыта расчетным и графическим способом находят концентрацию железа в анализируемом растворе. Сравнивают результаты. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Какие методы анализа относятся к физико-химическим (инструментальным)? Назовите их преимущества и недостатки по сравнению с классическими химическими методами анализа.

2. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод калибровочного графика; метод добавок; метод стандартов.

3. Какие методы анализа входят в группу спектроскопических методов? Кратко охарактеризуйте их.

4. Какие методы относятся к оптическим методам анализа?

5. Что называется оптической плотностью исследуемого раствора? Как связана оптическая плотность с коэффициентом пропускания?

6. Для чего в фотометрическом анализе применяют светофильтры?

7. Приведите и объясните общую схему фотоэлектроколориметра.
8. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Основной закон светопоглощения (закон Ламберта-Бугера-Бера).
9. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы влияют на его величину?
10. Что называется спектром поглощения и в каких координатах его представляют?
11. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют? Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?
12. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС). Закон БЛБ в ААС.
13. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейный характер?
14. Что называется люминесценцией, какие виды люминесценции вы знаете?
15. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,001000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).
16. Определите концентрацию меди в растворе (мг/мл), если при прохождении светового потока через его слой в 5 см, оптическая плотность составила 0,025 ($\epsilon = 31600$).
17. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.
18. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа (III) 10 мг/мл приготовили ряд рабочих градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 100 мл, измерили

V , мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию ионов Fe^{3+} , если оптическая плотность исследуемого раствора 0,44.

19. Свет проходит через кювету толщиной 10 мм, содержащую 0,05 моль/л раствора бензола. Интенсивность света уменьшается на 16% от её начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.

20. Определите процент пропускания 0,002 моль/л комплексного соединения при толщине поглощаемого слоя 5 мм и $\epsilon = 1000$.

Лабораторная работа № 2
Фотометрическое определение железа (III)
в силикатных материалах методом стандартов

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения различных элементов в строительных материалах; определить содержание железа (III) методом стандартов.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; электроплитка; мерные колбы (250 мл – 1 шт., 50 мл – 2 шт.); пипетки градуированные (2 мл, 10 мл); термостойкий стакан (250-300 мл); фильтры, воронка, растертый силикатный кирпич; раствор HCl (10%-ный); раствор азотной кислоты (4 моль/л); раствор перманганата калия (0,1 моль/л); раствор роданида калия (6 моль/л); стандартный раствор железа (0,1 мг железа в 1 мл раствора).

Ход анализа. Для определения содержания железа в мерную колбу на 50 мл поместите 2-5 мл стандартного раствора железа (III), добавьте 10 мл раствора азотной кислоты, 1-2 капли раствора перманганата калия (раствор добавляют для окисления небольших количеств железа (II), которое может образовываться при растворении навески в соляной кислоте) и 5 мл роданида калия. Объем колбы доведите до метки дистиллированной водой, перемешайте и сразу измерьте оптическую плотность (не менее 3 раз) с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 1 см.

Навеску силикатного кирпича массой 1-2 г, предварительно высушенного до постоянной массы в шкафу при температуре 105...110°C, поместите в термостойкий стакан объемом 250-300 мл, прилейте в стакан 30 мл 10%-ного раствора HCl и кипятите 3-4 мин. Затем содержимое стакана перенесите в мерную колбу вместимостью 250 мл через воронку с фильтром. Фильтр и стакан тщательно промойте дистиллированной водой, промывные воды перелейте через фильтр в мерную колбу. Объем раствора доведите до метки дистиллированной водой.

Далее аликвотную часть раствора (5 мл), полученного в результате растворения силикатного кирпича, поместите в мерную колбу на 50 мл и приготовьте раствор для фотометрирования, выполняя все операции, которые проводили при приготовлении стандартного раствора.

Измерив оптические плотности стандартного $A_{ст}$ и исследуемого A_x окрашенных растворов при одной и той же толщине поглощающего слоя (1 см), рассчитайте концентрацию железа в исследуемом растворе по методу стандартов. Измерения проводят не мене 3-х раз. Расчет ведут по формуле:

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

Рассчитайте содержание оксида железа в силикатном кирпиче, %:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где C – концентрация Fe_2O_3 , найденная по формуле, мг/мл; V – объем исследуемого раствора (250 мл); m – навеска кирпича, г.

Требования к отчету. В отчете приведите название, цель и ход анализа, расчетную формулу, результаты опыта, конечный результат.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Диапазоны электромагнитного излучения (ЭМИ) и их характеристика. Оптическая область спектра.

2. Какое электромагнитное излучение (какая длина волны, частота излучения) и почему используют в фотометрических и спектрофотометрических методах анализа?

3. Какие методы оптического анализа и почему называются абсорбционными?

4. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод калибровочного графика, метод добавок, метод стандартов.

5. Основные законы светопоглощения: закон БЛБ (Бугера-Ламберта-Бера), закон аддитивности оптических плотностей.

6. Молярный коэффициент светопоглощения, его физический смысл, единицы измерения.

7. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяется их величина?

8. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?

9. Приведите и охарактеризуйте применяемое в эмиссионном анализе уравнение Ломакина-Шайбе.

10. В чем сущность атомно-абсорбционного спектрального анализа.

11. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? Чем различаются эти методы?

12. Люминесцентный метод. Типы и виды люминесценции.

13. Как связаны интенсивность флуоресценции с концентрацией флуоресцирующего вещества?

14. Математическая обработка результатов эксперимента. Исключение аномальных значений.

15. Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\varepsilon = 10^3$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1$ см).

16. Оптическая плотность раствора вещества в кювете с $l = 3$ см равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/л этого же вещества, имеет $A_{ст} = 0,550$ в кювете с $l = 5$ см. Определите концентрацию раствора (мг/л).

17. Определите концентрацию суперпластификатора в 100 мл раствора, если известно, что его оптическая плотность равна 0,4. Фотокolorиметрическое определение ряда рабочих растворов с содержанием суперпластификатора 15 мг/мл, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, дало следующие результаты:

A	0,10	0,22	0,35	0,47	0,60	0,72
V, мл	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

18. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\varepsilon = 10^3$.

19. При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана 0,45 мкг/мл световой поток ослабляется в 1,72 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.

20. Определите концентрацию рутина (витамин Р) (моль/л и мг/л), если оптическая плотность анализируемого раствора $A = 0,780$, а оптическая плотность стандартного раствора $A_{ст} = 0,550$ при длине волны 258 нм ($M_{рутина} = 610$ г/моль), $C_{ст} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Лабораторная работа № 3

Фотометрическое определение алюминия в силикатных материалах методом калибровочного графика

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения различных элементов в строительных материалах; определить содержание алюминия в растворе методом калибровочного графика.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; электроплитка; мерные

колбы (250 мл – 1 шт., 50 мл – 6 шт.); пипетки градуированные (2 мл, 10 мл); термостойкий стакан (250-300 мл); фильтры, воронка, растертый силикатный кирпич; растворы HCl (10%-ный и 0,5 моль/л); алюминона (0,2%-ный раствор); ацетатный буферный раствор (смесь ацетата натрия с уксусной кислотой в соотношении 1:1); раствор аскорбиновой кислоты (0,005 моль/л); метиловый оранжевый индикатор, аммиак (10%-ный раствор); стандартный раствор алюминия (0,05 мг алюминия в 1 мл раствора).

Сущность анализа. Алюминий образует с некоторыми органическими соединениями окрашенные лаки. Один из реактивов для определения алюминия – аурилтрикарбоксилат аммония (алюминон). В слабокислой или нейтральной среде этот реактив образует с алюминием внутрикомплексное соединение, интенсивно окрашенное в красный цвет. Поэтому необходимо постоянно поддерживать рН среды 4,4 с помощью ацетатного буферного раствора. Образование соединения ускоряется при нагревании.

Определению алюминия мешают многие ионы, особенно ионы железа (III), образующие с алюминоном интенсивно окрашенное соединение. Для устранения влияния железа (III) его связывают в прочное комплексное соединение. В качестве маскирующего средства используют разбавленный раствор (0,005 моль/л) аскорбиновой кислоты.

Содержание алюминия в исследуемых материалах определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам.

Ход анализа. В мерные колбы вместимостью 50 мл последовательно внесите 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора алюминия, содержащего в 1 мл 0,05 мг алюминия. В каждую колбу прилейте по 1 мл 0,005 моль/л раствора аскорбиновой кислоты и по 1 капле метилового оранжевого и осторожно нейтрализуйте аммиаком до перехода окраски в желтую. Избыток аммиака нейтрализуйте 0,5 моль/л раствором HCl до перехода окраски в розовую и добавьте еще 1 мл кислоты. Затем во все колбы прилейте до 5 мл алюминона и через 3-5 мин добавьте 20 мл аце-

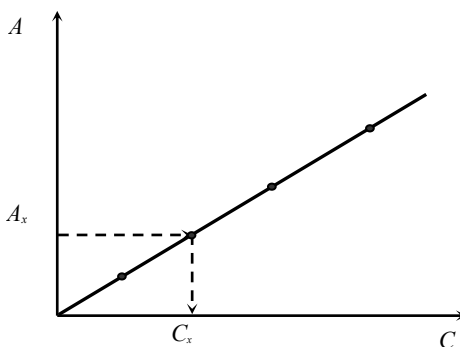


Рис. 1.21. Калибровочный график

татного буферного раствора. Объем растворов доведите до метки дистиллированной водой, перемешайте и оставьте на 15-20 мин до развития окраски, затем измерьте оптическую плотность растворов с зеленым светофильтром. По значениям оптической плотности и концентрации постройте калибровочный график (рис. 1.21).

Далее аликвотную часть (5 мл) исследуемого раствора (вытяжка из силикатного кирпича, см. работу 2), поместите в мерную колбу на 50 мл и приготовьте раствор для фотометрирования, выполняя все операции, которые проводили при приготовлении раствора для построения калибровочного графика. Измерьте оптическую плотность исследуемого раствора A_x (измерения проводят не менее 3-х раз). По калибровочному графику, зная оптическую плотность A_x , найдите концентрацию исследуемого раствора C_x (см. рис. 1.21).

Рассчитайте содержание оксида алюминия в силикатном кирпиче, %:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где C – концентрация Al_2O_3 , найденная по калибровочному графику, мг/мл; V – объем исследуемого раствора (250 мл); m – навеска кирпича, г.

Требования к отчету. В отчете приведите название, цель и ход анализа, калибровочный график, расчет и конечный результат.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что представляют собой методы стандартов, добавок, калибровочного графика?
2. Что является аналитическим сигналом при фотометрическом определении алюминия.
3. Что называется оптической плотностью A раствора, коэффициентом пропускания T ? Приведите размерность данных величин и формулу, выражающую их взаимосвязь?
4. Приведите и проанализируйте уравнение Бугера-Ламберта-Бера.
5. Что называется спектром поглощения, в каких координатах его представляют?
6. Назовите основные этапы спектрофотометрического анализа. Какие проблемы возникают фотометрических измерениях?
7. На чем основан нефелометрический метод анализа? Приведите уравнение Релея.
8. Назовите основные типы спектрофотометрических приборов.

Приведите блок-схему спектрофотометра.

9. Охарактеризуйте метод атомно-абсорбционного спектрального анализа. В чем отличие атомных спектров от молекулярных?

10. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Уравнение Ломакина-Шайбе.

11. Эмиссионная фотометрия пламени. Теоретические основы.

12. Дайте определение явлению люминесценции. В каких областях спектра ЭМИ возникает люминесценция.

13. Объясните принцип работы спектрофлуориметра.

14. Охарактеризуйте качественный и количественный люминесцентный анализ.

15. Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 30 мм раствора с $C = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л интенсивность света была ослаблена в 2 раза.

16. Определите содержание Fe^{3+} (мг/л), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\varepsilon = 4 \cdot 10^3$.

17. Определите содержание меди (%) в образце, 0,9 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной слоя 2 см составила 0,675, а $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^4$.

18. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/л и мг/дм³), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l = 2$ см составляет 0,430, а молярный коэффициент поглощения 423,3.

19. Определите концентрацию раствора (мг/дм³) анализируемого вещества, если его оптическая плотность в кювете с $l = 10$ мм равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм³ этого вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 50$ мм.

20. Для количественного определения K^+ методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у.е.

Лабораторная работа № 4 **Фотометрическое определение марганца и хрома** **при совместном присутствии в растворе**

Цель работы: методом калибровочного графика определить концентрацию марганца и хрома при совместном их присутствии в исследуемом растворе.

Оборудование и реактивы: спектрофотометры или фотоэлектродетектор, пипетки (1 и 10 мл), бюретка (5 мл), мерные колбы (50 мл – 11 шт.); стандартный раствор KMnO_4 (0,1 мг марганца в 1 мл); стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 мг хрома в 1 мл); серная кислота 1:1; исследуемый раствор.

Сущность анализа. Для определения концентрации хрома и марганца при совместном присутствии их подкисляют, соответственно, до бихромата и перманганата. Кривые поглощения водных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ представлены на рис. 1.6. При $\lambda = 550$ нм раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ незначительно поглощает световые лучи. Оптическая плотность исследуемого раствора A_{550} обусловлена только KMnO_4 . При $\lambda = 430$ нм оптическая плотность исследуемого раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной KMnO_4 , и оптической плотности, обусловленной $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ход анализа. Для построения калибровочного графика приготовьте серию стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Для приготовления серии стандартных растворов перманганата калия при помощи бюретки поместите, соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора KMnO_4 (0,1 мг/мл) в мерные колбы емкостью 50 мл, в каждую колбу добавьте по 5 мл серной кислоты и доведите до метки дистиллированной водой.

Аналогичным способом приготовьте серию стандартных растворов бихромата калия.

На фотоэлектродетекторе измерьте оптические плотности стандартных растворов KMnO_4 при 550 и 430 нм и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 430 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используйте подкисленную (5 мл H_2SO_4) дистиллированную воду. Полученные данные запишите в табл. 1.4

Далее 5 мл исследуемого раствора поместите в мерную колбу на 50 мл, добавьте 5 мл серной кислоты, доведите до метки дистиллированной водой, перемешайте и определите оптическую плотность при 550 и 430 нм. Измерения проведите не менее 3-х раз.

По данным табл. 1.4 стройте три калибровочные кривые в координатах $A_{550} = f(C_{\text{KMnO}_4})$, $A_{430} = f(C_{\text{KMnO}_4})$ и $A_{430} = f(C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7})$ (см. рис. 1.7).

Зная величину оптической плотности исследуемого раствора $A_{550\text{иссл}}$, с помощью соответствующего калибровочного графика найдите содержание марганца в пробе. Затем определите величину оптической плотности $A_{430(\text{Mn})}$, используя значение содержания марганца в пробе и соответствующий калибровочный график для марганца при длине волны 430 нм. Оптическую плотность, соответствующую поглощению света бихроматом калия $A_{430(\text{Cr})}$, рассчитайте по формуле:

$$A_{430(\text{Cr})} = A_{430\text{иссл}} - A_{430(\text{Mn})}$$

С помощью калибровочного графика для хрома и величины $A_{430(\text{Cr})}$ определите содержание хрома в пробе.

Таблица 1.4

Таблица экспериментальных данных

Стандартный раствор	№ эталона	Объем эталона в растворе, мл	C, мг/мл		A									
			Mn	Cr	при 550 нм				при 430 нм					
					A_1	A_2	A_3	A_{cp}	A_1	A_2	A_3	A_{cp}		
KMnO ₄	1	1,0	0,1											
	2	2,5	0,25											
	3	5,0	0,5											
	4	7,5	0,75											
	5	10,0	1,0											
K ₂ Cr ₂ O ₇	1	1,0		0,1	-	-	-	-						
	2	2,5		0,25	-	-	-	-						
	3	5,0		0,5	-	-	-	-						
	4	7,5		0,75	-	-	-	-						
	5	10,0		1,0	-	-	-	-						

Требования к отчету. В отчете приведите название, цель и ход анализа, таблицу результатов опыта, калибровочные прямые можно на одном градуировочном графике, расчет и полученные концентрации марганца и хрома.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Приведите классификацию спектроскопических методов анализа. Кратко охарактеризуйте каждый метод.
2. Как происходит процесс поглощения веществом электромагнитного излучения (ЭМИ) в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях?
3. Фотометрическое определение нескольких окрашенных компонентов в растворе.
4. Как происходит испускание веществом ЭМИ?
5. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрально-

го анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?

6. Сущность метода фотометрии пламени.

7. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют?

8. Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?

9. Абсорбционная спектроскопия. Спектры поглощения.

10. Закон аддитивности оптических плотностей.

11. Основной закон светопоглощения (закон Ламберта-Бугера-Бера). Отклонения от закона Ламберта-Бугера-Бера.

12. Молярный коэффициент светопоглощения, от чего он зависит, в чем его физический смысл?

13. Приведите блок-схему спектрофотометра. Назовите основные типы спектрофотометрических приборов.

14. Приведите примеры люминесцентного анализа для качественных и количественных определений.

15. Вычислите молярный коэффициент поглощения раствора сульфата меди (II), содержащего $9,6 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, если его оптическая плотность в кювете толщиной 2 см равна 0,127.

16. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм^3), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.

17. Определите содержание меди (%) в образце, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной слоя 3 см составила 0,675, а $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$.

18. Интенсивность света с длиной волны 256 нм прошедшего через кювету толщиной 1 см, содержащую $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора бензола уменьшается на 16 % от ее начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.

19. Фотоколориметрическое определение серии стандартных растворов с содержанием суперпластификатора 20 мг/мл, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, дало следующие результаты:

A	0,10	0,22	0,35	0,47	0,60	0,72
V, мл	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

Определите концентрацию суперпластификатора в 100 мл раствора, если известно, что его оптическая плотность равна 0,35.

20. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если при фотометрировании растворов получили оптические плотности $A_x = 0,27$; $A_{x+a} = 0,52$.

Лабораторная работа № 5 **Определение концентрации хлорид-ионов** **турбидиметрическим методом**

Цель работы: овладеть методиками оптического анализа суспензий; определить концентрацию хлорид-ионов в исследуемом растворе турбидиметрическим методом.

Оборудование и реактивы: нефелометр или фотоэлектроколориметр КФК-2, КФК-3; аналитические весы; пипетка (5 мл); мерные колбы (1 шт. вместимостью 500 мл, 5 шт. вместимостью 50 мл); 0,5 %-ный раствор желатина (не содержащий хлорид-ионов, полученный путем растворения при нагревании 0,5 г желатина в 100 мл воды), отфильтрованный и охлажденный до комнатной температуры; раствор азотной кислоты (0,1 моль/л); раствор нитрата серебра (0,005 моль/л); навеску 0,8495 г (х.ч.) нитрата серебра растворяют в колбе вместимостью 1 дм³ в дистиллированной воде, доводят до метки, раствор хранят в темной склянке; стандартный раствор хлорида калия: навеску 0,10 г KCl, взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл и объем раствора доводят до метки; 1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (в каждом случае рассчитывают по величине взятой навески KCl), анализируемый раствор KCl.

Сущность анализа. Турбидиметрическое определение хлорид-иона основано на осаждении его нитратом серебра. Хлорид серебра выделяется в виде коллоидного раствора.

Готовят серию стандартных растворов KCl для построения калибровочного графика, по которому определяют концентрацию ионов хлора в растворе.

Ход анализа. Для приготовления серии стандартных растворов в мерные колбы последовательно внесите 2, 4, 5, 6 и 7 мл стандартного раствора, в каждую добавьте 10 мл HNO₃, 2 мл желатина и 10 мл AgNO₃, доведите объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

Через 5 мин растворы, начиная с наименьшей концентрации, поочередно фотометрируйте при 540 нм, т.е. измерьте оптическую плотность. По полученным результатам постройте калибровочный график. По оси абсцисс откладывайте концентрацию хлорид-иона (мг/мл), а по оси ординат – показания фотоэлектроколориметра.

Аналогично проведите опыт с исследуемым раствором. Для этого определенное количество анализируемого раствора KCl (2-5 мл по указанию преподавателя) поместите в колбу, далее выполняйте все вышеперечисленные операции (как для стандартного раствора). Измерьте оптическую плотность исследуемого раствора не менее 3 раз и по калибровочному графику определите содержание хлорид-иона. Следует измерения проводить так, чтобы от приготовления до измерения оптической плотности раствора, прошло одинаковое время.

Требования к отчету. В отчете приведите название, цель и ход анализа, результаты опыта, калибровочный график, конечный результат.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что представляют собой метод стандартов, метод добавок, метод калибровочного графика?
2. Что применяют в спектрофотометрах в качестве монохроматоров?
3. Для каких сред применяют нефелометрический и турбидиметрический методы анализа? Чем различаются эти методы?
4. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа?
5. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Рэлея). Охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
6. Что характеризует молярный коэффициент мутности?
7. С какой целью при приготовлении суспензии в рабочие растворы вводят стабилизирующие агенты? Какое вещество используют для стабилизации суспензии AgCl?
8. Для анализа, каких суспензий используют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?
9. Какие приборы используют для проведения нефелометрического и турбидиметрического анализов? Охарактеризуйте принцип их действия.
10. Какие методы относятся к оптическим методам анализа? Какие методы оптического анализа и почему называются абсорбционными?
11. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрально-

го анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?

12. Что называется оптической плотностью исследуемого раствора? Как связана оптическая плотность с коэффициентом пропускания?

13. Что называется люминесценцией, какие виды люминесценции вы знаете?

14. Охарактеризуйте метод спектрофотометрии. Приведите и проанализируйте уравнение Бугера-Ламберта-Бера.

15. Оптическая плотность окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, равна $A=0,61$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора, если концентрация раствора равна $C=4 \text{ мг/дм}^3$, а толщина слоя 1 см.

16. Известно, что оптическая плотность стандартного раствора KMnO_4 , содержащего $C=1,2 \text{ мг/дм}^3$ ионов MnO_4^- равна $A_1=0,2$. Определите содержание MnO_4^- , мг/дм^3 , в исследуемом растворе, если его оптическая плотность, измеренная в тех же условиях, равна $A_2=0,4$.

17. Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 3 см его раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л интенсивность света ослабла в 2 раза.

18. Определите процент пропускания исследуемого вещества с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при толщине поглощаемого слоя 3 мм и $\epsilon = 1000$.

19. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/л и мг/дм^3), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l = 2$ см составляет 0,44, а молярный коэффициент поглощения 630.

20. Навеску меди 0,50 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическая плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 2 см составила 0,675, а $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$. Определите содержание меди (%) в образце.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Толщина слоя окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, содержащего $8 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ Fe^{3+} равна 1 см. Рассчитать молярный коэффициент поглощения, если оптическая плотность составляет 0,56.

Решение. Рассчитываем молярную концентрацию ионов Fe^{3+} в растворе C_x :

$$C_x = \frac{C, \text{г/дм}^3}{M, \text{г/моль}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{56} = 14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)}.$$

Из закона Бугера-Ламберта-Бера выразим коэффициент поглощения:

$$\varepsilon = \frac{A}{lC} = \frac{0,56}{1 \cdot 14 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Ответ: $4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Задача 2. Оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 5 мг/дм^3 , равна $0,43$. Определить содержание Fe^{3+} , мг/дм^3 , если оптическая плотность раствора соли Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в кювете толщиной 2 см равна $0,9$.

Решение. Содержание Fe^{3+} рассчитываем по формуле:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = \frac{A_x}{A_{\text{ст}}};$$

$$C_x = \frac{0,9 \cdot 5}{0,43} = 10,47 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ: $10,47 \text{ мг/дм}^3$.

Задача 3. При определении биогенного микроэлемента в пищевом объекте фотоэлектроколориметрическим методом величина оптической плотности раствора, полученного после соответствующей обработки исследуемого объекта, оказалась равной $1,25$. Объем полученного раствора составил 500 мл . Толщина исследуемого слоя раствора равна 20 мм . Молярный коэффициент поглощения равен 928 . Определить содержание микроэлемента в полученном растворе в моль/л .

Решение. Для решения необходимо применить объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon Cl,$$

$$\text{отсюда } C = \frac{A}{\varepsilon l} \text{ (моль/л),}$$

$$l = 20 \text{ мм} = 2 \text{ см},$$

$$C = \frac{1,25}{928 \cdot 2} = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $6,73 \cdot 10^{-4}$.

Задача 4. Для определения меди в сточной воде в две мерные кол-

бы на 100 мл внесли по 40 мл сточной воды, потом в каждую, согласно методике, добавили аммиак и рубеноводородную кислоту. Далее в одну из колб добавили 10 мл стандартного раствора CuSO_4 с концентрацией 0,1 моль/л. Содержимое обеих колб довели до метки дистиллированной водой. После фильтрования растворы фотометрировали, получив значение оптических плотностей $A_x=0,32$ и $A_{x+a}=0,49$. Определить содержание меди в сточной воде.

Решение. Концентрацию стандартного раствора CuSO_4 в 100 мл находим по формуле:

$$C_a = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 0,01 \text{ моль/л,}$$

Для нахождения C_x используем формулу:

$$C_x = \frac{C_a \cdot A_x}{A_{x+a} - A_x} = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,35 - 0,25} = 0,025 \text{ моль/л.}$$

Теперь найдем, сколько меди содержится в 10 мл сточной воды

$$C_x = \frac{0,25 \cdot 100}{10} = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,25 моль/л.

Задача 5. При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана 0,25 мг/мл световой поток ослабляется в 1,32 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.

Решение. Для решения необходимо применить объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot C \cdot l .$$

Выразим величину молярного коэффициента светопоглощения из правой части равенства:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0/I}{C \cdot l} .$$

Рассчитываем молярную концентрацию ионов Ti в растворе C_{Ti} и подставляем в предыдущее равенство:

$$C_{Ti} = \frac{C, \text{г/дм}^3}{M_{Ti}, \text{г/моль}} = \frac{0,25 \cdot 10^{-3} / 10^3}{80} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)},$$

$$\varepsilon = \frac{\lg 1,32}{3 \cdot 10^{-6} \cdot 3} = 13 \cdot 10^3.$$

Ответ: $13 \cdot 10^3$.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) – один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра.

Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра:

1) *ближняя инфракрасная область* (0,75-2,5 мкм), материал оптики кварц и стекло;

2) *средняя (фундаментальная) инфракрасная область* (2,5-50 мкм), используется солевая оптика (LiF, NaCl, KBr, CsI), область имеет чрезвычайно большое значение при исследовании органических соединений (в современных приборах солевая оптика заменена дифракционными решетками);

3) *дальняя инфракрасная область* (до 200 мкм) – область имеет значение при исследовании неорганических соединений. Исследуется при помощи дифракционных решеток.

При исследовании химических соединений обычно используют поглощение инфракрасного излучения в фундаментальной области 2-50 мкм ($5000-200 \text{ см}^{-1}$).

Особенности метода ИК-спектроскопии:

- это неразрушающий метод;
- метод обеспечивает точные измерения, не требующие внешней калибровки;
- можно увеличить скорость, получая сканирование каждую секунду;
- можно увеличить чувствительность – быстрые сканирования суммируются, чтобы уменьшить долю случайных шумов;
- спектрометр имеет большое оптическое пропускание;
- прибор механически прост, имеется только одна подвижная часть.

Теоретические основы ИК-спектроскопии.

Поглощение света веществом в ИК-области спектра связано с возбуждением колебаний атомов. Для описания колебаний в простейшей двухатомной молекуле применима модель *гармонического осциллятора движения*



Химическую связь между атомами можно представить себе, как простой осциллятор. Каждый атом обладает определенной массой m_i , а связи (одинарная, двойная или тройная) обладают различной жесткостью, поэтому каждая комбинация атомов и связей обладает своей характерной частотой гармонических колебаний.

Когда объект колеблется на некоторой частоте и встречает другие колебания на точно такой же частоте, осциллятор будет поглощать энергию таких колебаний. То есть, при попадании инфракрасным светом по колеблющейся молекуле, она поглотит те частоты этого света, которые в точности совпадают с частотой её собственных колебаний. Поглотив энергию света, амплитуда колебаний атомов в молекуле станет больше. Оставшийся свет, который не был поглощен ни одним из «осцилляторов» в молекуле, пройдет через образец на детектор. Компьютер проанализирует прошедший свет и определит, какие частоты были поглощены.

Не всякое колебание молекул, приводит к появлению полосы поглощения в спектре ИК. Если при этом изменяется распределение электрического заряда и молекула представляет собой колеблющийся диполь, то такое колебание активно в ИК-спектре.

Виды колебаний молекул. Колебания подразделяются на *валентные*, при которых атомы совершают колебания вдоль связи и происходит изменение длин связей, и *деформационные*, при которых наибольшее изменение характерно для величин валентных углов.

Валентные колебания подразделяется на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, ножничные, маятниковые и др. (рис. 2.1).

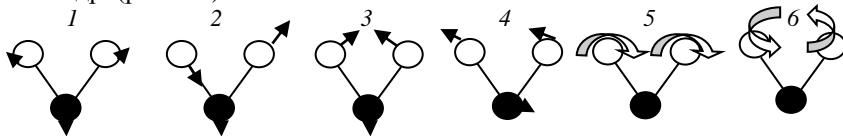


Рис. 2.1. Валентные (1, 2) и деформационные (3 – 6) колебания в группах $-CH_2-$ органических соединений: 1 – симметричные; 2 – асимметричные; 3 – ножничные; 4 – маятниковые; 5 – веерные; 6 – крутильные

Принципы действия ИК-спектрометров.

Рассмотрим ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием. Схематично техника эксперимента представлена на рис. 2.2.



Рис. 2.2. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Термин "ИК-Фурье-спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. ИК-Фурье-спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК-спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры веществ, полученные на ИК-Фурье-спектрометрах, не отличаются от спектров, полученных на диспергирующих ИК-спектрометрах.

ИК-Фурье-спектрометр состоит из следующих основных частей:

1. Источник излучения – лазер;
2. Интерферометр Майкельсона;
3. Кюветное отделение;
4. Детектор ИК-излучения;

5. Прибор подключен к персональному компьютеру и управляется программой.

Поток ЭМИ физически не разделяется по частотам, а разложение происходит математическим преобразованием на компьютере с помощью интерферометра. Компьютер преобразует интерферограмму в «нормальный» ИК-спектр при помощи преобразования Фурье:

$$I_{\text{интер}}(t) \xrightarrow[\text{Фурье}]{\text{преобразование}} I(\nu)$$

Спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа. Сначала регистрируется интерферограмма т.е. выходной световой поток в зависимости от разности хода разделенной на когерентные пучки входной волны от источника. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует

относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров. Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:

1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр;

2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора;

3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца.

Приготовление образцов. ИК-спектры могут быть записаны для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы. Жидкие соединения наносят в виде пленки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например, KBr, NaCl). Съемка спектров поглощения порошкообразных и мелкокристаллических веществ усложнена тем, что грани частичек, расположены хаотично по направлению к падающему свету и от них происходит рассеяние света, поэтому обычно применяются растирание вещества с инертными жидкостями или прессование таблеток с бромистым калием или полиэтиленом.

Основные характеристики ИК-спектров.

При поглощении веществом ИК-излучения наблюдается колебательно-вращательный спектр поглощения, так как в результате взаимодействия с фотонами $h\nu$ происходят изменения колебательно-вращательных состояний, т.е. увеличиваются амплитуды колебания связей, при этом молекулы переходят на другие уровни энергии.

Спектр поглощения представляет собой зависимость оптической плотности A или пропускания T от волнового числа $\bar{\nu}$ (см^{-1}).

Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а *волновые*

числа, см^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda},$$

которые определяют число длин волн (в вакууме), укладываемых в 1 см. Произведение волнового числа и скорости света в вакууме ($c \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с) представляет собой частоту световой волны

$$\nu = \bar{\nu} \cdot c.$$

Максимумы поглощения на спектральных кривых называются *полосами поглощения*.

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос.

При интерпретации спектров молекул важнейшим оказывается понятие характеристичности колебаний. Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются *характеристическими* или групповыми.

Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых, или почти одинаковых частот.

Характеристическими являются колебания с участием атомов водорода и дейтерия, а также с участием группировок, содержащих двойные и тройные связи – OH, NH, SH, CH, C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O и др. Наборы частот характеристических колебаний сведены в корреляционные таблицы.

В средней ИК-области условно можно выделить следующие интервалы характеристических полос поглощения:

1. 4000-2500 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний с участием атомов водорода O–H, C–H, N–H, S–H;

2. 2500-2000 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и связей $\text{C}=\text{C}=\text{C}$;

3. 2000-1500 см^{-1} – полосы поглощения валентных колебаний двойных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$;

4. 1500-500 см^{-1} – полосы поглощения деформационных колебаний в группах $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, а также валентных колебаний в группах с тяжелыми атомами F, Cl, Br, I и кислотными остатками PO_4 , SO_4 , CO_3 , NO_3 и др.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам.

Определение состава смесей органических и неорганических соединений (качественный анализ) и установление концентраций компонентов смеси (количественный анализ) являются одними из важных задач ИК-спектроскопии.

Для проведения **качественного анализа** проб по инфракрасным спектрам необходимо провести интерпретацию инфракрасного спектра. При этом необходимо сочетание экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение инфракрасных спектров веществ в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот. Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний OH -связи.

По таблицам характеристических частот полосы поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

Область спектра от 1500 до 500 см^{-1} известна как область «отпечатков пальцев» (см. рис. 2.3). Сюда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, а также деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям невозможно. Однако весь набор полос поглощения в этой области является индивидуальной характеристикой соединения. Совпадение всех полос неизвестного (исследуемого) вещества со спектром заведомо известного эталона является прекрасным доказательством их идентичности.

Для иллюстрации влияния строения молекулы на ИК-спектр рассмотрим спектр гексена-1 (рис. 2.3).

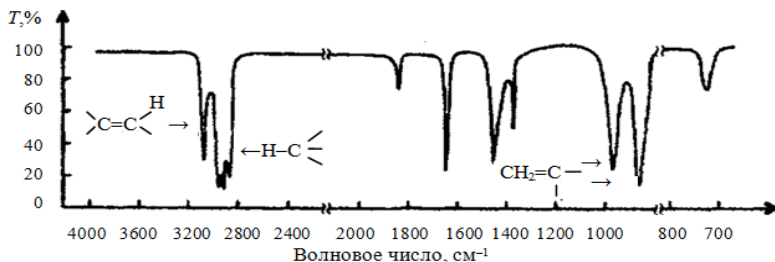


Рис. 2.3. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Почти все органические соединения обнаруживают пик или группу пиков близ 3000 см^{-1} . Поглощение в этой области обусловлено валентными колебаниями С–Н. В районе валентных колебаний С–Н гексена-1 наблюдается пик при 3095 см^{-1} . Пик поглощения выше 3000 см^{-1} обусловлен атомами водорода при sp^2 – гибридованном атоме углерода. ИК-спектр гексена-1 содержит также полосу поглощения при 1640 см^{-1} , связанную с валентными колебаниями кратной связи С=С. Пики около 1000 и 900 см^{-1} в спектре гексена-1, относятся к деформационным колебаниям атомов водорода при двойной связи С=С.

Кроме валентных колебаний sp^2 С–Н – групп известны другие группировки, проявляющиеся при частотах выше 3000 см^{-1} . Наиболее важная из них – это О–Н – группа спиртов. На рис. 2.4 представлен ИК-спектр гексанола-2.

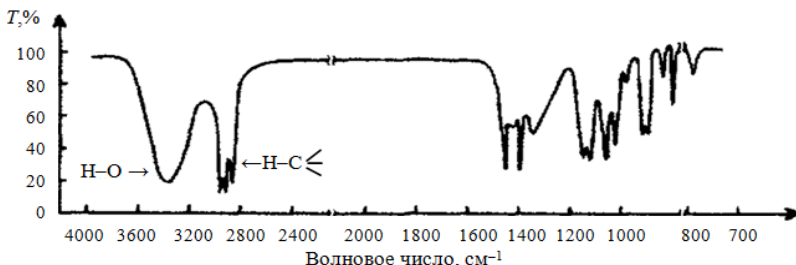


Рис. 2.4. ИК-спектр гексанола-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Карбонильная группа принадлежит к наиболее легко различимым структурным фрагментам молекул, обнаруживаемым методом ИК-спектроскопии. Валентные колебания двойной связи С=О проявляются интенсивным сигналом в интервале $1800\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$. Этот пик ярко выражен в спектре гексанола-2, приведенном на рис. 2.5.

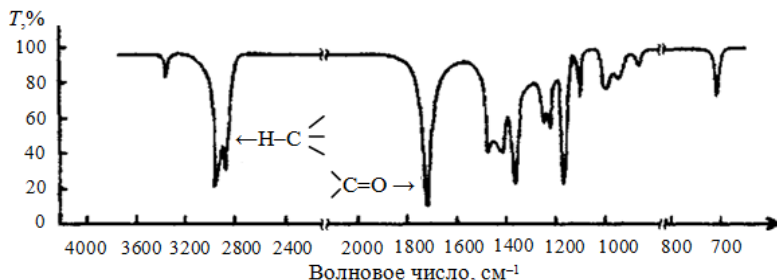


Рис. 2.5. ИК-спектр гексанона-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

Положение карбонильной полосы поглощения в спектре зависит от природы заместителей при карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. Ароматическое кольцо проявляется в ИК-спектре умеренным пиком валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в районе 3030 см^{-1} . Другая характерная особенность – валентные колебания ароматических углерод – углеродных связей наблюдаются обычно при 1600 и 1475 см^{-1} . Наконец, ароматическое кольцо обнаруживает интенсивное поглощение в диапазоне $800\text{--}690 \text{ см}^{-1}$, обусловленное деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$.

Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

Идентификация веществ по инфракрасному спектру является полностью достоверной только при точном совпадении изучаемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Для проведения **количественного анализа** по инфракрасным спектрам применим основной закон спектрофотометрии (закон Бугера-Ламберта-Бера). Для раствора, содержащего несколько поглощающих веществ, справедлив закон аддитивности оптических плотностей.

Если закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется, что бывает далеко не всегда, то при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ по градуировочным графикам эталонов.

Лабораторная работа № 6

Определение органических соединений методом инфракрасной спектроскопии

Цель работы: ознакомиться с работой ИК-спектрометра, научиться анализировать ИК-спектры. Пользуясь ИК-спектром, справочными значениями характеристических частот поглощения, установить состав и строение предложенного вещества методом характеристических частот.

Оборудование и реактивы: ИК-Фурье-спектрометр, ИК-спектры для различных веществ.

Сущность анализа. ИК-спектроскопия включает следующие стадии:

1. Подготовка исследуемого образца.
2. Регистрация (снятие) спектра с помощью прибора.
3. Интерпретация (анализ спектра, отнесение полос поглощения к определенным функциональным группам (ФГ), связям, фрагментам структур).
4. Решение аналитической задачи.

ИК-спектры могут быть получены для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы.

Существуют различные способы подготовки исследуемого образца в ИК-спектрофотометрии:

1. Растворы веществ наиболее удобны для получения спектров, так как в этом случае отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. В связи с тем, что в ИК-области поглощает любое вещество, в качестве растворителей используют соединения простейшей структуры, спектры которых состоят из минимального числа полос, и наиболее часто – CCl_4 и CS_2 .

2. Тонкие пленки ($< 0,01$ мм) жидкого вещества, помещенные между солевыми пластинами.

3. Пасты,готавливаемые тщательным растиранием твердого образца с вазелиновым маслом и помещаемые в виде тонкого слоя между солевыми пластинами. Само вазелиновое масло поглощает в области 2900 и 1400 см^{-1} . Методика получения пасты с вазелиновым маслом наиболее проста.

4. Твердые вещества в виде тонкого порошка $0,5-1$ г тщательно перемешанные с порошком бромид калия ≈ 100 мг и затем спрессованные в специальном устройстве под давлением в тонкую пластину (таблетку).

В работе используется ИК-Фурье-спектрометр Vertex 70. В приборах с Фурье-преобразованием применяется интерферометр Майкельсона. Принцип их работы основан на анализе интерферограммы, которая компьютером преобразуется в спектр путем сложного математического преобразования (Фурье-преобразование) (рис. 2.2).

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца.

При интерпретации спектров молекул важнейшим оказывается понятие характеристичности колебаний. Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются *характеристическими* или *групповыми*.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Ход анализа. После общего знакомства с работой спектрометра студент поручает заранее снятый ИК-спектр (прил. 3). Проанализируйте полученный спектр пользуясь прил. 4, а также знаниями в области общей и органической химии.

Для структурного анализа используйте следующую схему:

– определите класс соединения (для алифатических соединений частота валентных колебаний группы C-H $< 3000 \text{ см}^{-1}$, для ненасыщенных и ароматических соединений частота валентных колебаний групп =C-H; $\equiv\text{C-H} > 3000 \text{ см}^{-1}$);

– установите наличие функциональных групп (-OH, C-O-, >C=O), для этого целесообразно начать с области высоких частот;

– установите тип заместителей в ароматических соединениях, положение и характер двойных связей.

Полученная таким образом информация в большинстве случаев достаточна для выбора некоторых возможных вариантов.

При расшифровке спектров обязательно учитывайте следующие моменты:

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

б) не все полосы можно интерпретировать;

в) выводы, получаемые из спектров, часто остаются более или менее обоснованными предположениями; точным доказательством спектры становятся тогда, когда имеются надежные данные для сравнения, и спектр идентифицируемого вещества во всех деталях совпадает со спектром проанализированного соединения.

Сделайте вывод о структуре и изобразите строение исследуемого вещества.

Требования к отчету: указывают название работы, принцип действия ИК-спектрометра, ИК-спектр (в общем виде), расшифровку частот поглощения валентных и других колебаний атомов в молекулах вещества, изображают структурную формулу вещества.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Теоретические основы ИК-спектроскопии.
2. Приведите основной закон, используемый для количественного анализа в ИК – спектроскопии.
3. Как получаются молекулярные спектры?
4. Что такое характеристические частоты?
5. Принцип действия ИК-спектрометра.
6. Каково назначение дифракционной решетки в спектральном приборе.
7. Качественный и количественный анализ в ИК-спектроскопии.
8. Почему ИК-спектроскопию ограниченно используют для количественного определения веществ?
9. Охарактеризуйте метод характеристических частот и метод сравнения.
10. Основные правила расшифровки структуры соединений методом ИК-спектроскопии.
11. Фурье-спектроскопия и ее особенности.
12. Какие требования предъявляются к растворителям?
13. Какие растворители наиболее часто используются в инфракрасной спектроскопии?
14. Каков принцип работы двухлучевого спектрофотометра? Почему двухлучевые спектрофотометры более предпочтительны, чем однолучевые?
15. Объясните, можно ли на основании расшифровки полученного ИК-спектра сделать окончательный вывод о строении анализируемого вещества?
16. Как связано волновое число с длиной волны.

17. Переходы между колебательными состояниями молекул проявляются в области примерно от 50 до 4000 см^{-1} . Какова энергия этих переходов, какова спектральная область этих переходов в мкм.

18. Какие колебания атомов могут происходить в молекуле SO_2 при поглощении фотона с энергией менее 80 кДж/моль?

19. Сделайте вывод о возможном строении органического соединения, если в ИК-спектре нашли полосы при следующих частотах поглощения (см^{-1}) – 3040-2960 (средняя интенсивность); 2874; 1613 (слабая); 1595 (сильная); 1488 (сильная); 1450 (слабая); 1395 (слабая); 1215 (слабая); 1110 (слабая); 1072 (сильная); 1013 (сильная); 801 (сильная).

20. На рис. 2.6, 2.7 представлены ИК-спектры гексанола-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и гексанона-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Охарактеризуйте оба спектра и соотнесите вещество и его спектр.

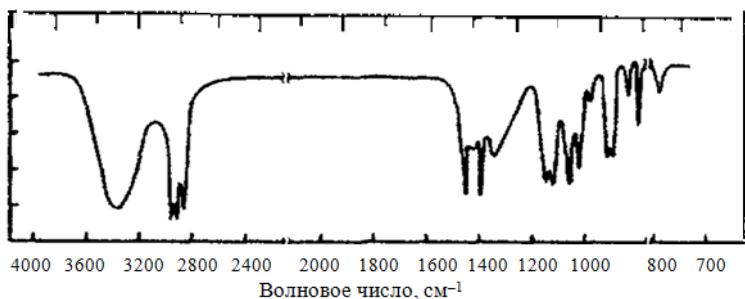


Рис. 2.6. ИК-спектр гексанола-2

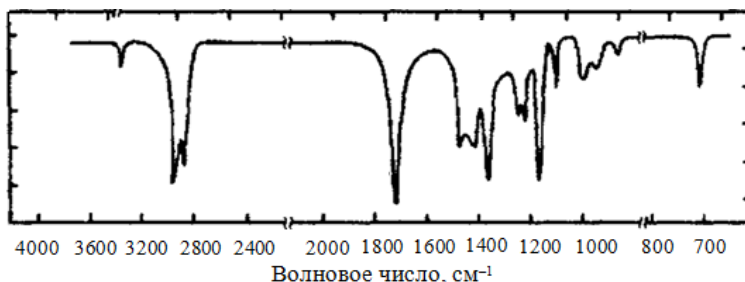


Рис. 2.7. ИК-спектр гексанона-2

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Проанализируйте влияния строения молекулы гексена-1 на ИК-спектр (рис. 2.8).

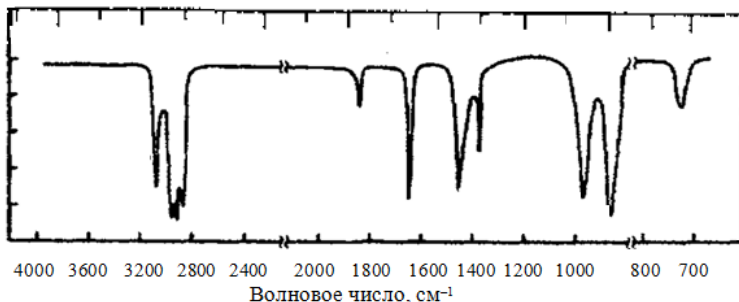


Рис. 2.8. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Решение. Почти все органические соединения обнаруживают пик или группу пиков близ 3000 см^{-1} . Поглощение в этой области обусловлено валентными колебаниями C–H (рис. 2.9).

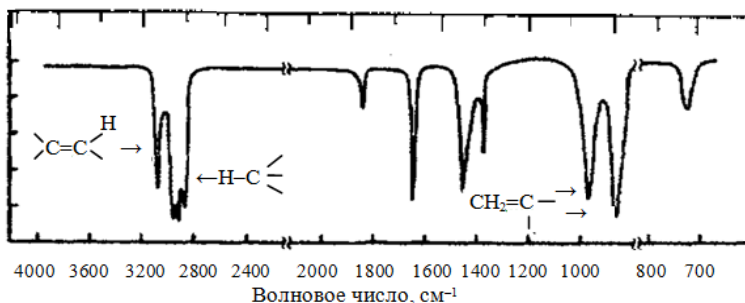
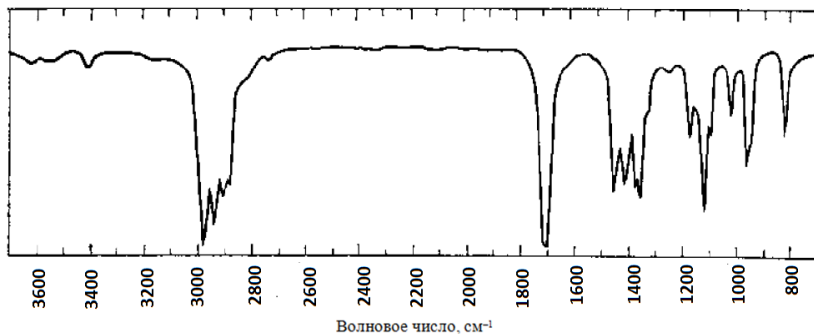


Рис. 2.9. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ с указанием функциональных групп

В районе валентных колебаний C–H гексена-1 наблюдается пик при 3095 см^{-1} . Пик поглощения выше 3000 см^{-1} обусловлен атомами водорода при sp^2 – гибридованном атоме углерода. ИК-спектр гексена-1 содержит также полосу поглощения при 1640 см^{-1} , связанную с валентными колебаниями кратной связи C=C. Пики около 1000 и 900 см^{-1} в спектре гексена-1, относятся к деформационным колебаниям атомов водорода при двойной связи C=C.

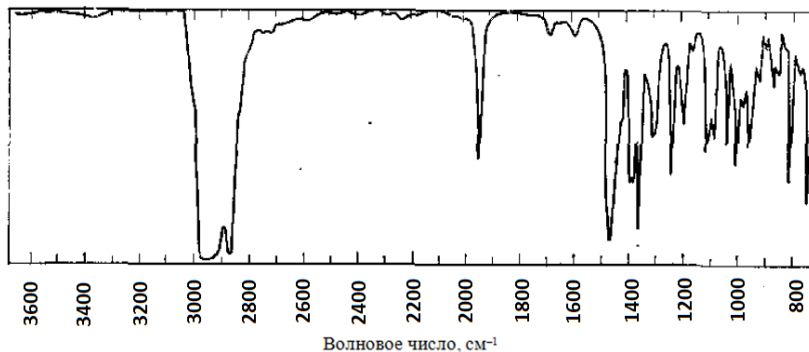
Задача 2. Напишите все возможные структурные формулы соединения $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ исходя из его ИК-спектра, приведенного на рис. 2.10.

Рис. 2.10. ИК-спектр $C_5H_{10}O$

Решение. Присутствие полос поглощения 1720 см^{-1} (валентные колебания) и 1100 см^{-1} (деформационные колебания карбонильной группы в алифатических кетонах) позволяет сделать заключение о том, что исследуемое соединение относится к алифатическим кетонам. 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; расщепление полосы позволяет сделать заключение о наличии гем-диметильной группы. 1460 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы. $2850\text{--}2980\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильной и метиленовой групп.

Суммируя все вышесказанное, можно предположить, что искомым соединением является метиизопропилкетон $CH_3C(O)CH(CH_3)_2$.

Задача 3. Что можно сказать о строении соединения $C_{14}H_{25}Cl$ на основании его ИК-спектра (рис. 2.11).

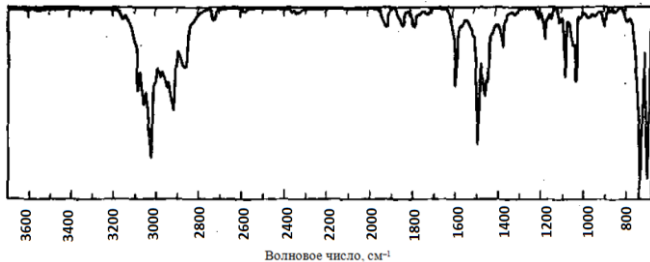
Рис. 2.11. ИК-спектр соединения $C_{14}H_{25}Cl$

Решение. 2850-2980 см^{-1} – валентные колебания метильной и метиленовой группы; плечо на фронте полосы около 3000-3040 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями ненасыщенного $\text{C}-\text{H}$ фрагмента; 1950 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний алленового фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}-$; 1470 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы; 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; расщепление полосы позволяет сделать заключение о наличии гем-диметильной группы; 850 см^{-1} – полоса поглощения деформационных колебаний алленового фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}-$; 750 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ группы.

Таким образом, исследуемое соединение имеет в своей структуре метильные, метиленовые и гем-метиленовые группы, кумулированную (алленовую) двойную связь и $\text{C}-\text{Cl}$ группу, и, с учетом брутто формулы, вероятно, является 5-хлор-2,2-диметил-3-изопропилонадиеном-3,4 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)=\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (брутто формула $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}$).

Задача 4. Каким веществам принадлежат ИК-спектры, изображенные на рис. 2.12, если известно, что молекулярная масса соединения *A* не превышает 100, а соединение *B* имеет молекулярную массу около 60.

а)



б)

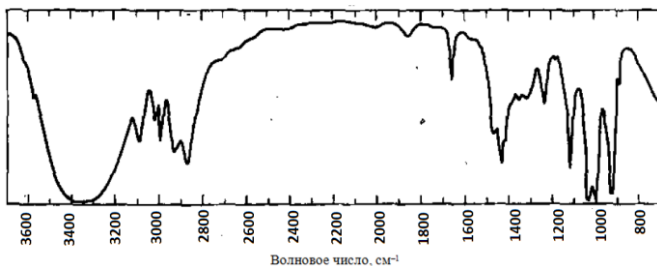


Рис. 2.12. ИК-спектры соединения *A* (а), соединение *B* (б)

Решение. Соединение *A*: 3040 см^{-1} – валентное колебание С–Н групп ароматического кольца; 2850 и 2930 см^{-1} – валентное колебание метильной группы; 1610 и 1510 см^{-1} – скелетное колебание бензольного кольца; 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; 690 и 730 см^{-1} – неплоские деформационные колебания пяти смежных атомов водорода ароматического кольца.

Таким образом, очевидно, что соединение *A* представляет собой моно-метильное производное бензола – толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (молярная масса 92).

Соединение *B*: 3300 см^{-1} – валентное колебание связанной гидроксильной группы; 3100 см^{-1} – валентное колебание ненасыщенной С–Н группы; 2860 и 2810 см^{-1} – валентное колебание насыщенной метиленовой группы; 1650 см^{-1} – валентное колебание $\text{C}=\text{C}$ связи; 1030 см^{-1} – валентное колебание $\text{C}-\text{O}$ связи первичной спиртовой группы; 990 и 920 см^{-1} – неплоские деформационные колебания концевой метиленовой группы.

Таким образом, исследуемое соединение *B* имеет в своей структуре гидроксильную группу, двойную связь и насыщенную и ненасыщенную (концевую) метиленовые группы, и, очевидно, является аллиловым спиртом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (молярная масса 58).

Задача 5. Что можно сказать по ИК-спектру (рис. 2.13) о структуре вещества, содержащего 54,53% углерода и 9,15% водорода.

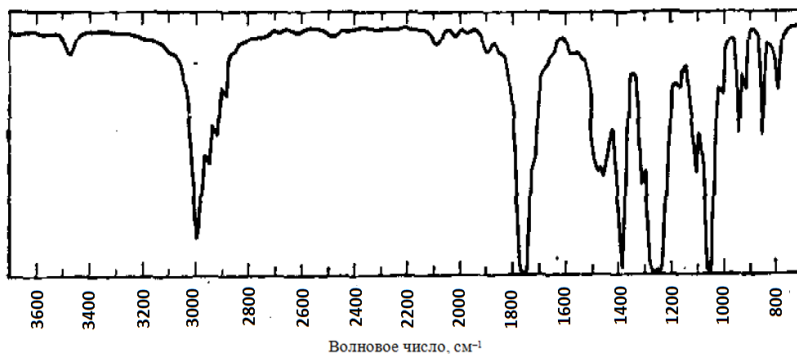


Рис. 2.13. ИК-спектр соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

Решение. $285\text{--}2980\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильной и метиленовой групп; 1760 см^{-1} (валентные колебания), 1270 и 1070 см^{-1} (деформационные колебания) карбонильной группы в сложных эфирах; 1460 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы; 1380 см^{-1}

– деформационное колебание метильной группы; отсутствие полос поглощения в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ говорит об отсутствии ненасыщенных и ароматических связей в молекуле. Наличие узкой синглетной полосы около 3450 см^{-1} , очевидно, определено примесью алифатического спирта.

Таким образом, исследуемое соединение относится к алифатическим сложным эфирам.

Процентное содержание кислорода в молекуле исследуемого соединения составляет $36,32\%$ ($100 - (54,53+9,15)$), что соответствует двум атомам (или молярной массе 32). Решая простую пропорцию, находим, что 1% соответствует $0,874$ у.е. Отсюда, легко найти, что исследуемое соединение содержит $54,53 \cdot 0,874 / 12 = 4$ атома углерода и $9,15 \cdot 0,874 / 1 = 8$ атомов водорода; т.е. имеет брутто-формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и является либо этилацетатом $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OC(O)CH}_3$, либо метилпропионатом $\text{CH}_3\text{-O-C(O)CH}_2\text{CH}_3$.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) – метод радиоспектроскопии, позволяющий изучать структуру и динамику молекул, радикалов, ионов в конденсированных и газовой фазах вещества.

Метод основан на *явлении магнитного резонанса* – избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне, и обусловлен магнитными свойствами частиц (ядер).

ЯМР-спектроскопию по своему распространению можно сравнивать, пожалуй, только с ИК-спектроскопией, хотя круг исследуемых методом ЯМР объектов несколько ограничен, так как не все ядра обладают магнитным моментом. Спектры ЯМР высоко характеристичны и по своей неповторимости, сравниваются, как и колебательные спектры, с отпечатками пальцев. Это связано с тем, что вид и характеристики спектра ЯМР зависят от взаимодействия ядер и электронов, т. е. от структуры всей молекулы.

Важнейшие области применения ЯМР-спектроскопии:

1. Изучение строения и свойств органических и неорганических соединений.
2. Изучение динамических свойств молекул (таутомерия, изомерия).
3. Исследование процессов (кинетика, термодинамика, титрование).
4. Определение структуры биомолекул:
5. Визуализация объектов живой и неживой природы (ЯМР-томография):

– мониторинг процессов, происходящих в живом организме (in-

vivo спектроскопия);

- исследование функциональной активности мозга (f-MRI).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – лежит в основе используемого в медицине метода МРТ (магнитная резонансная томография). Название метода, используемого в медицине, изменено поскольку слово *ядерный* могло испугать пациентов. Но бояться здесь нечего, поскольку в ЯМР для получения данных используются безвредные радиоволны, а не гамма-излучение, возникающее при ядерном взрыве (рис. 3.1).

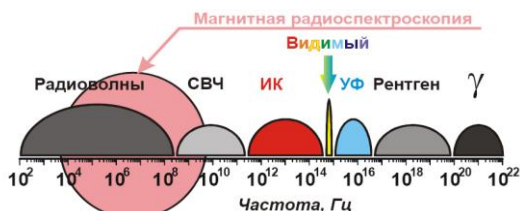


Рис. 3.1. Диапазоны электромагнитного излучения

Теоретические основы метода ЯМР-спектроскопии.

Все ядра обладают положительным зарядом и постоянно вращаются. Движущийся заряд создает магнитное поле, т.е. имеет магнитный момент. В отсутствие внешнего магнитного поля эти маленькие магнитики направлены случайным образом (рис. 3.2, *а*), но, если поместить их в однородное магнитное поле, магнитные моменты все выстроятся по полю (рис. 3.2, *б*), при этом наблюдается разделение ядер на 2 группы в соответствии с распределением Больцмана. Результирующий ядерный магнитный момент является причиной появления макроскопической намагниченности (рис. 3.2, *в*).

Однако вращение ядра не такое простое и плоское, как например вращение карусели. Термическое движение молекулы создает крутящий момент, который заставляет магнитный момент покачиваться. Когда магнитный момент наклонен в сторону от приложенного магнитного поля, то можно обнаружить некоторый магнитный момент в направлении перпендикулярном (90°) приложенному магнитному полю. Когда радиоволны попадают на вращающееся ядро, то оно наклоняется еще больше, а иногда может и вовсе перевернуться (рис. 3.2, *г*).

Электроны вращаются вокруг ядра только по определенным орбитам и имеют определенные дискретные значения энергии. Энергия, освобождающаяся или поглощающаяся при переходе электрона с одной орбитали на другую, проявляется в виде электромагнитного колебания. Частота этого колебания зависит от разности энергий обеих орбит:

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE – разность энергий двух уровней, h – постоянная Планка, ν – частота электромагнитного колебания.

Данное явление типично для микромира.

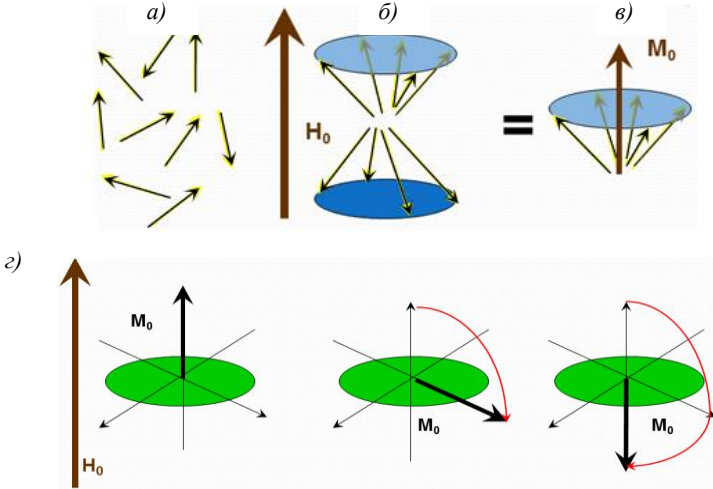


Рис. 3.2. Схема пространственного поведения ядер в магнитном поле:
 H_0 – напряженность магнитного поля, M_0 – намагниченность образца

Квантование проявляется также и в поведении магнитных ядер атомов в магнитном поле.

Переход с одного уровня на другой здесь равнозначен изменению направления, т.е. переориентации спина (рис. 3.3).

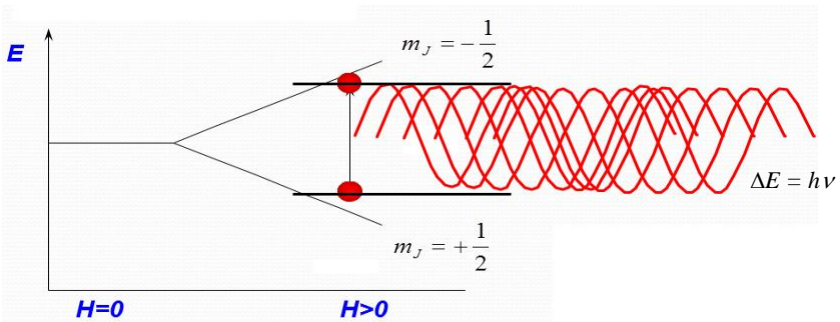


Рис. 3.3. Расщепление энергетических уровней ядра в магнитном поле (эффект Зеемана)

При этом поглощается или выделяется энергия в виде электромагнитного излучения с частотой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma \cdot H_0$$

Данное уравнение является *условием резонанса*, где γ – гиромагнитное отношение (свойство ядра), H_0 – напряженность магнитного поля.

Для ядер атомов каждого элемента существует своя частота, при которой ядра резонируют в постоянном магнитном поле, т.е. переходят с одного энергетического уровня на другой. Если на ядро, находящееся в магнитном поле H_0 , подействовать переменным магнитным полем H_1 с данной частотой, то можно действительно вызвать такие переходы.

Это означает, что необходимо "попасть" в атом углерода радиоволной с частотой отличной от той, что необходима ядру водорода, чтобы заставить его перевернуться. Однако одинаковые атомы в различных окружениях, как например, атом водорода, прикрепленный к атому кислорода и тот же атом водорода, присоединенный к атому углерода, тоже будут переворачиваться на различных частотах. Понятно, что два различных атома, таких как углерод и водород, резонируют на разных частотах, поскольку они различны, но почему два одинаковых атома в различном окружении обладают резонансом на различных частотах? Ответом является *экранирование* (рис. 3.4).

Электроны, которые окружают вращающееся ядро, тоже вращаются и обладают зарядом, а вращающийся заряд создает магнитное поле. Это поле противодействует внешнему магнитному полю. Это уменьшает величину внешнего магнитного поля, которое достигает ядра. Другими словами, электроны «экранируют» ядро от полного приложенного магнитного поля. Таким образом, в ЯМР-спектроскопии, при облучении ядра электромагнитным излучением радиодиапазона, ядро и его магнитное поле будут поворачиваться (то есть возникает ядерный магнитный резонанс).

Наблюдая за тем, на какой частоте переворачиваются различные ядра, можно определить структурную формулу молекулы.

Принцип работы ЯМР-спектрометра. «Сердцем» ЯМР-спектрометра является мощный магнит (рис. 3.5, а). Большая часть ЯМР-спектрометра – просто большой «холодильник», заполненный двумя очень холодными жидкостями, жидким азотом и жидким гелием. Жидкий гелий находится в самой центральной части холодильника, и он охлаждает сверхпроводящую катушку, которая создает маг-

нитное поле при -269°C , а все это окружено жидким азотом, который предотвращает слишком быстрое испарение жидкого гелия.

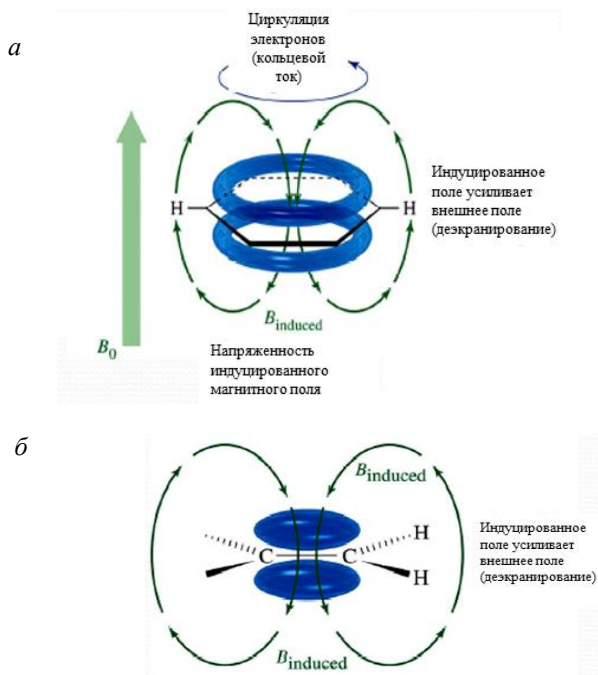


Рис. 3.4. Экранирование:

а – ароматические протоны (~6-8 м.д.); *б* – винильные протоны (~5-6 м.д.)

При растворении образца в качестве растворителя используют *дейтерированную воду*. Т.е. часть атомов водорода в молекуле растворителя заменена атомами дейтерия. У атома водорода ядро состоит из единственного протона, а у дейтерия – из протона и нейтрона. Это необходимо, чтобы «привязать» ЯМР к фиксированной частоте, и избежать систематической ошибки.

Образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резо-

нируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем выводится на компьютер. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Из физики известно, что магнит, движущийся внутри проволочной катушки, вызывает перемещение зарядов в этой катушке. Поэтому, когда магнитное поле ядра поворачивается, это вызывает появление в проволоке тока, который может быть зафиксирован компьютером, где и происходит анализ поступившей информации.

Информация на выходе из спектрометра выглядит примерно так, как показано на рис. 3.5, б.

Результат, представленный на рис. 3.5, называется *свободным затуханием индукции* (СЗИ). Он выглядит так потому, что когда на ядра действует электромагнитный импульс, то спины одинаковых ядер группируются вместе, а после того, как импульс закончился, они медленно расходятся в разные стороны, поэтому сигнал затухает.

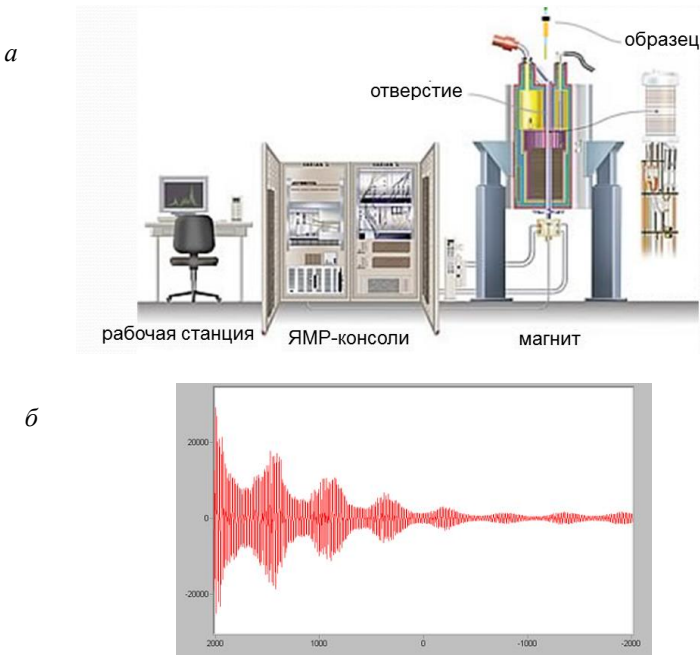


Рис. 3.5. ЯМР-спектрометр:

а – общий вид; *б* – свободное затухание индукции

Интерпретировать подобную зависимость сложно, поэтому используют математическую операцию, называемую *преобразование Фурье*. Это операция, в результате которой зависимость сигнала от времени превращается в его зависимость от частоты:

$$I_{\text{интегр}}(t) \xrightarrow[\text{Фурье}]{\text{преобразование}} I(\nu)$$

После преобразования, получается спектр, представленный на рис. 3.6.

Пики на изображении спектра – это сигналы поглощения энергии внешнего прикладываемого магнитного поля ядрами вещества. Прежде, чем определить, какой из пиков соответствует определенному ядру, необходимо задать масштаб для химических сдвигов (пиков) спектров. Для того чтобы проградуировать шкалу спектра, необходим некий стандарт. Таким стандартом часто служит тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ или ТМС. Справа на рис. 3.6 представлена его структура. ТМС используется потому, что это одна из наиболее сильно экранированных молекул, а все ее протоны эквивалентны. Поэтому эта молекула должна проявиться в спектре как единственный пик, который может потом быть использован для задания точки отсчета в спектре. Этот пик находится в нулевой точке графика.

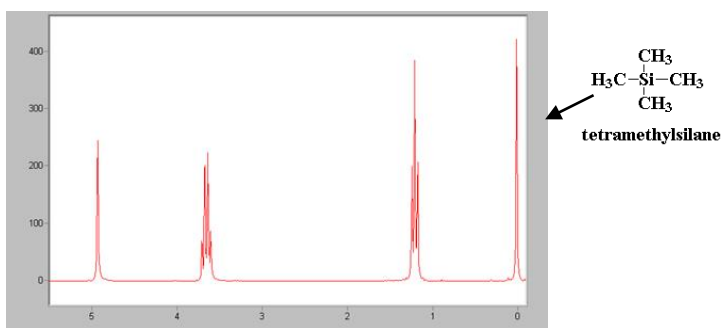


Рис. 3.6. Образец ЯМР-спектра

Существует много различных ядер, которые можно наблюдать методом ЯМР-спектроскопии: ^1H (протон), ^{13}C (углерод 13), ^{15}N (азот 15), ^{19}F (фтор 19) и многие другие. ^1H и ^{13}C используют чаще всего. Мы рассмотрим **метод ПМР** для ^1H (*протонно магнитный резонанс*), поскольку именно в этом случае наглядно проявляются свойства ЯМР-спектроскопии.

Основные характеристики ПМР-спектров.

1. *Площадь пика* сигнала либо *интенсивность сигнала* – показывают относительное содержание протонов каждого вида в молекуле.

2. *Химический сдвиг* – зависит от степени экранировки ядер электронами.

3. *Спин-спиновое расщепление линии* – зависит от количества магнитных ядер в непосредственной близости от поглощающего ядра.

4. *Ширина линии* – определяется временем релаксации ядер, которое в свою очередь зависит от взаимосвязей ядер и электронов.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения называется **химическим сдвигом (δ)**, т.е. это расстояние между резонансными сигналами различных протонов (рис. 3.7). Химический сдвиг измеряется в относительных единицах, называемых «миллионными долями» (м.д. или ppm).

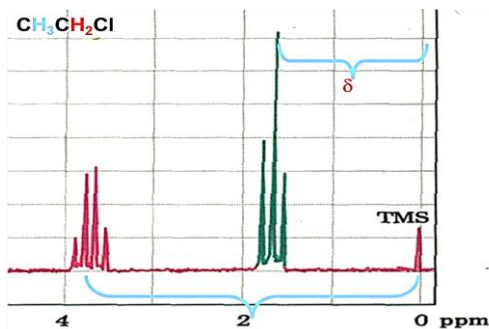


Рис. 3.7. Характеристики ПМР-спектра

Для определения химического сдвига резонансных сигналов используют простую методику: помещают в ампулу с исследуемым образцом капилляр со стандартным веществом (эталоном) и получают в спектре сигнал от стандартного вещества и сигнал от исследуемого. Химический сдвиг δ определяют следующим образом: положение линии стандартного вещества принимают за нуль и δ , м.д. вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0},$$

где Δ – расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, Гц; ν_0 – фиксированная частота радиочастотного источника, МГц (например, 60 МГц для спектрометра TESLA БС-467).

В ПМР-спектроскопии в качестве эталона чаще всего используют

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (тетраметилсилан, TMS), дающий интенсивный одиночный сигнал в стороне от большинства иных сигналов. Химический сдвиг (δ) сигнала атомов водорода, входящих в состав TMS, по определению равен нулю: $\delta=0,00$.

Величина химического сдвига каждого типа атомов водорода лежит в определенном интервале (рис. 3.8).

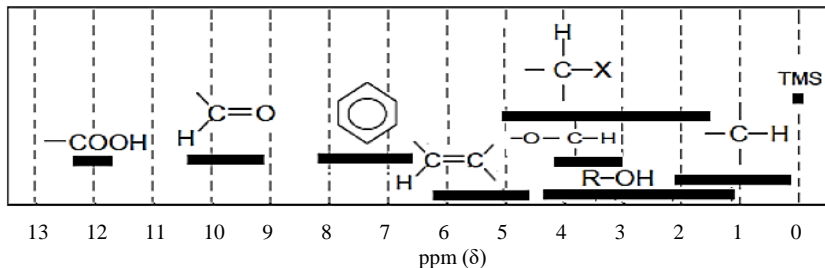


Рис. 3.8. Химические сдвиги различных атомов водорода

Ядра химически идентичных атомов водорода поглощают излучение одной и той же частоты (рис. 3.9).

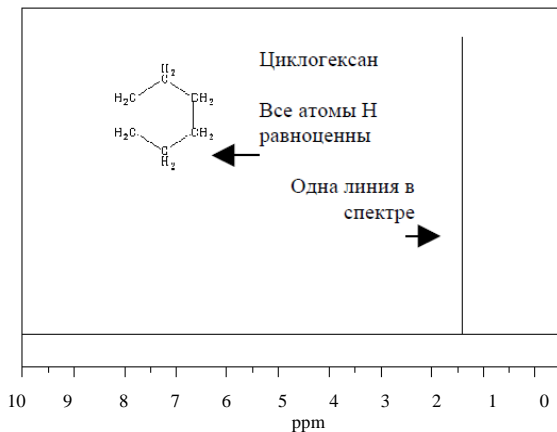


Рис. 3.9. ПМР-спектр низкого разрешения для циклогексана

Ядра химически различающихся атомов водорода поглощают излучение разной частоты (рис. 3.10).

В спектрах ЯМР низкого разрешения, которые представлены на рис. 3.9, 3.10, каждой группе идентичных атомов ^1H соответствует

один сигнал. В спектрах ЯМР высокого разрешения обнаруживаются более тонкие эффекты. При практически том же химическом сдвиге, при котором в спектре низкого разрешения наблюдается одиночный пик (*синглет*), в спектре высокого разрешения может находиться *мультиплет* – группа пиков, расположенных очень близко друг возле друга. Сигнал может расщепляться на два (*дублет*), три (*триплет*), четыре (*квартет*) и большее число пиков. Подобное расщепление сигналов обусловлено взаимодействием неэквивалентных ядер водорода (протонов). Это *спин-спиновое взаимодействие*, которое осуществляется через электроны химических связей, соединяющих ядра атомов.

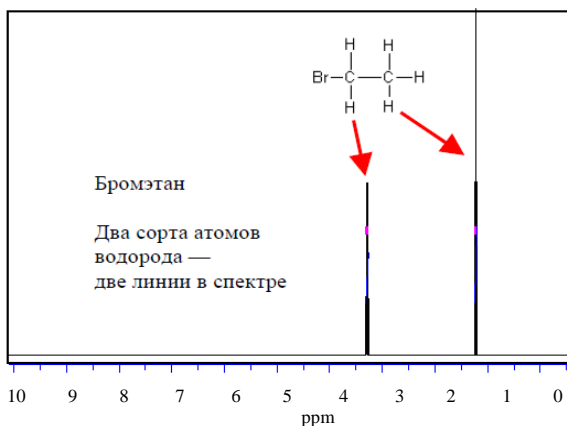


Рис. 3.10. ПМР-спектр низкого разрешения для бромэтана

В качестве примера рассмотрим спектры для бромэтана низкого разрешения (см. рис. 3.10) и высокого разрешения (рис. 3.11).

Мультиплет (расщепление линий) появляется от того, что на энергетическое состояние данного протона влияют магнитные моменты иных близко расположенных протонов – происходит расщепление энергетических уровней. Поскольку энергия таких взаимодействий очень мала, этот эффект можно обнаружить только в спектре высокого разрешения. Химически одинаковые протоны не расщепляют энергетические уровни друг у друга.

Расщепление происходит согласно правилу, которое называется «**правило $n + 1$** », оно заключается в том, что количество пиков в мультиплете, которое видим для каждого типа водорода равно количеству (n) атомов водорода на соседних ядрах (химически иных прото-

нов) плюс единица.

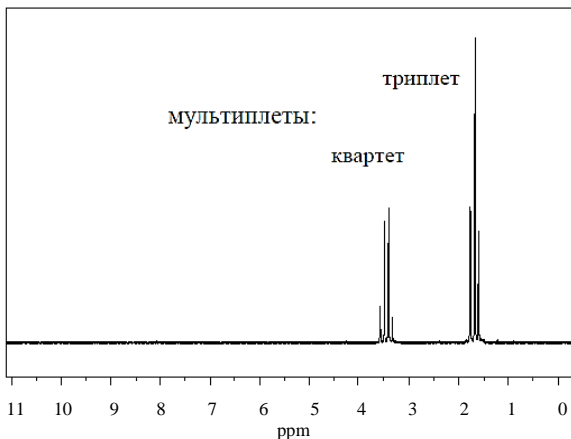


Рис.3.11. ПМР-спектр высокого разрешения для бромэтана

Рассмотрим правило мультиплетности на примерах.

Пример 1. 1,1,2-Трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – метиленовые (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и метиновый (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $\delta(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м.д., как показано на рис. 3.12.

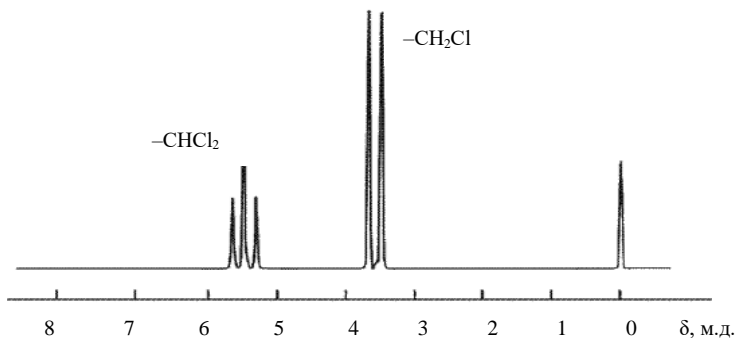


Рис. 3.12. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три пика (триплет).

Пример 2. На рис. 3.13 приведен спектр ПМР 1,1-дихлорэтана

($\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$). Метильные протоны $-\text{CH}_3$ в спектре характеризуются дублетом с центром при $\delta=2,0$ м.д., метиновый протон $\text{Cl}_2\text{CH}-$ дает квартет с центром при $\delta=5,9$ м.д.

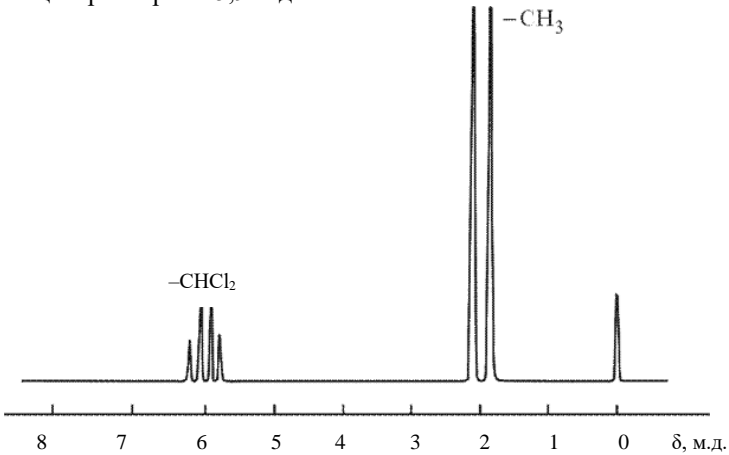


Рис. 3.13. Спектр ПМР 1,1-дихлорэтана

Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквивалентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга, что подтверждается следующим примером.

Пример 3. В 1,2-дихлорэтane $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны эквивалентны, в спектре будет один сигнал в виде синглета. Значение химического сдвига $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,69$ м.д. (см. рис. 3.14).

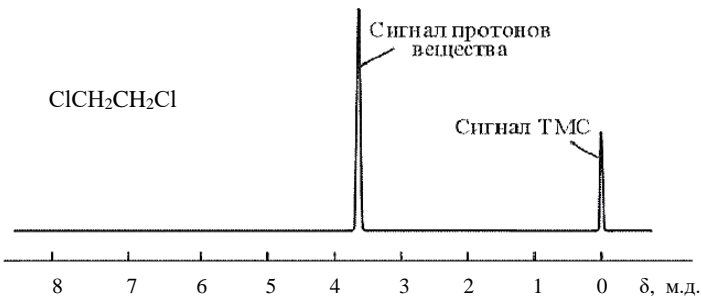


Рис. 3.14. Спектр ПМР 1,2-дихлорэтана

Пример 4. Вещество 2,3-диметилбутан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ состоит

из двух изопропильных групп. Сигналы эквивалентных протонов (12H) четырех CH_3 -групп расщепляются протонами метиновых групп в дублет. В свою очередь сигнал метинового протона расщепляется шестью протонами метильных групп в гептет (рис. 3.15).

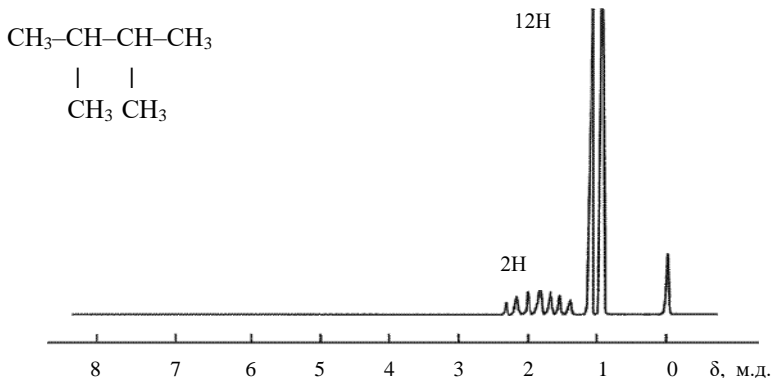


Рис. 3.15. Спектр ПМР 2,3-диметилбутана

С помощью спектров ПМР можно различать изомеры веществ (имеющих одинаковую молекулярную формулу). Например, спектры изомеров 1,1-дихлорэтана (см. рис. 3.13) и 1,2-дихлорэтана (см. рис. 3.14) совершенно различны.

Пример 5. Спектр вещества состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, принадлежащий 1,1,2-трихлорэтану (см. рис. 3.12), содержит два сигнала: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,5$ м.д. (дублет) и $\delta(\text{CHCl}_2)=5,5$ м.д. (триплет). Спектр изомерного ему 1,1,1-трихлорэтана содержит один синглет от эквивалентных протонов метильной группы $\delta(\text{CH}_3)=2,7$ м.д.

Итак, спектры ПМР предоставляют весьма наглядные и информативные сведения о составе и строении вещества. Они универсальны – применимы ко всем классам органических соединений.

Существуют справочные таблицы, в которых указан диапазон химических сдвигов протонов разных видов. По ним можно определить, в какой области спектра дает сигнал тот или иной протон.

Лабораторная работа № 7

Определение органических соединений методом спектроскопии протонного магнитного резонанса

Цель работы: ознакомиться с работой ПМР-спектрометра, научиться анализировать спектры ПМР. Пользуясь спектром ПМР,

справочными значениями химических сдвигов, установить состав и строение предложенного вещества.

Оборудование и реактивы: спектры ПМР для различных веществ.

Сущность анализа. При растворении образца в качестве растворителя используют дейтерированную воду, это необходимо, чтобы «привязать» ЯМР к фиксированной частоте, и избежать систематической ошибки. Т.е. часть атомов водорода в молекуле растворителя заменена атомами дейтерия. У атома водорода ядро состоит из единственного протона, а у дейтерия – из протона и нейтрона.

Резонанс можно наблюдать, если варьировать частоту электрического поля в постоянном магнитном поле или при постоянной частоте изменять напряженность магнитного поля.

Образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем выводится на компьютер. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Используемый в работе спектрометр «Tesla BS» 467 А работает на фиксированной частоте 60 МГц с постоянным магнитным полем с индукцией 14092 Гс (Гаус). Все необходимые частоты для записи спектра создаются с помощью модуляции магнитного поля.

Ход анализа. Подготовка спектрометра к работе и снятие спектров различных веществ требует много времени, поэтому после общего знакомства с работой спектрометра студентам поручают расшифровку заранее отснятых спектров ПМР (прил. 1). Проанализируйте полученный спектр, пользуясь данными о площадях пиков, таблицами химических сдвигов (рис. 3.8, прил. 2), характером спин-спинового взаимодействия, и установите строение вещества.

Требования к отчету. Укажите название работы, приведите изображение спектра ПМР (в общем виде); величины площадей пиков, химических сдвиги протонных групп; изображение структурной формулы вещества.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Теоретические основы ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

2. ЯМР-спектроскопия. Принципы и условия ЯМР.
3. Химический сдвиг сигналов ЯМР.
4. Принцип действия ЯМР-спектрометра.
5. Качественный и количественный анализ ЯМР.
6. Протонный магнитный резонанс (ПМР).
7. Что используют в качестве растворителя при подготовке к снятию ПМР-спектра, почему?
8. Что представляет собой математическая операция, именуемая преобразованием Фурье.
9. Основные характеристики ПМР-спектров.
10. Химический сдвиг различных атомов водорода. Что можно сказать о химическом сдвиге эквивалентных протонов?
11. Что используют в качестве стандарта в ПМР-спектроскопии? Приведите формулу этого соединения и укажите величину его химического сдвига.
12. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность сигналов.
13. В чем сущность «правила $n+1$ »
14. Расшифровка структуры соединений методом ПМР.
15. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.
16. Определите структуру соединения, проведите отнесение сигналов и объясните их форму в представленном на рис. 3.16 спектре.

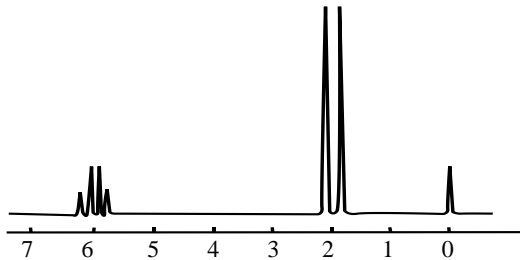


Рис. 3.16. Спектр ПМР 1,1-дихлорэтана

17. Напряженность поля H_0 равна $19,0 \cdot 10^{-4}$ Т. Чему равна частота электромагнитного излучения в ЯМР, если коэффициент пропорциональности, характеризующий ядро, равен $8,4 \cdot 10^{10}$ А·с/кг?
18. Чему равно расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, если химический сдвиг равен 6,8, а частота радиочастотного источника 55 МГц?
19. Чему равно число полос в спектре ЯМР ядра A вследствие взаимодействия с двумя соседними ядрами атомов B , если его спин равен $1/2$?

20. На спектрах для образца и эталона величина площади под кривыми равна соответственно 33 и 51 (усл. ед.). Чему равна концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце, если концентрация их в эталоне равна 0,01 моль/л?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Соединение 1,1,2-трихлорэтан имеет спектр, приведенные на рис. 3.12. Определите структуру этого соединения, проведите отнесение сигналов в спектрах и объясните форму сигналов в спектре ^1H ЯМР.

Решение. 1,1,2-трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – метиленовые (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и метиновый (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $\delta(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м. д., как показано на рис. 3.17.

Спин-спиновое расщепление резонанса $-\text{CH}_2\text{Cl}$ характеризует соседство с группой CHCl_2- , потому сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ по «правилу $n+1$ » имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три пика (триплет), что объясняется наличием в соседней группе 2-х атомов водорода.

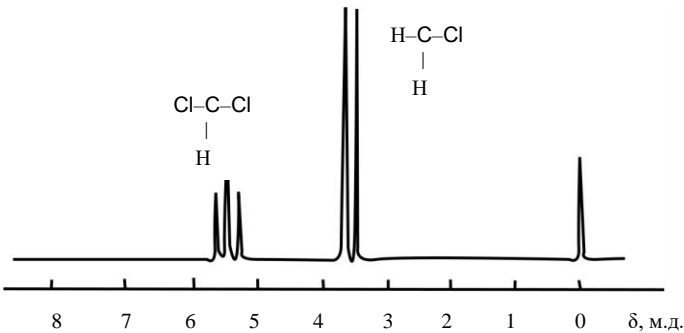


Рис. 3.17. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Задача 2. Изобразите схематично ПМР-спектр соединения 1,2-дихлорэтана $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, если значение химического сдвига $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,69$ м.д.

Решение. Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквивалентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга. В 1,2-дихлорэтано $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны эквивалентны, в спектре будет один сигнал в виде синглета (рис. 3.18).

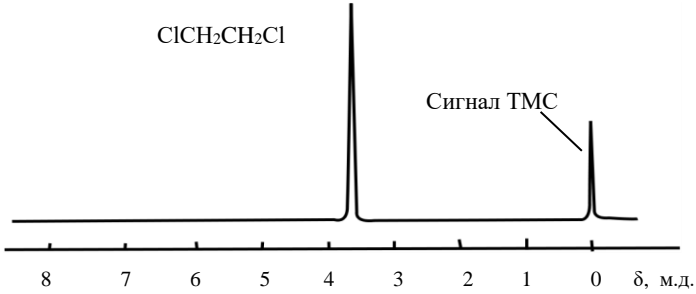


Рис. 3.18. Спектр ПМР 1,2-дихлорэтана

Задача 3. По уравнению ядерного магнитного резонанса определите величину напряженности поля, если величина поглощаемой энергии ΔE равна $4,8 \cdot 10^{-26}$ Дж, коэффициент пропорциональности γ , характеризующий ядро, равен $7,8 \cdot 10^{10}$ А·с/кг.

Решение. Для расчета запишем основное уравнение ЯМР:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot H_0,$$

где h – постоянная Планка

$$\text{Выразим отсюда } H_0 = \frac{2\pi\Delta E}{\gamma h} = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 4,8 \cdot 10^{-26}}{7,8 \cdot 10^{10} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}} = 58 \cdot 10^{-4} \text{ Т.}$$

Ответ: $58 \cdot 10^{-4}$ Т.

Задача 4. Определите величину СВЧ энергии поглощения, если фактор спектроскопического расщепления равен 2,4, а центр спектра ЭПР приходится на 0,305 Т.

Решение. Для решения запишем основное уравнение электронного парамагнитного резонанса:

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H,$$

где μ_B – единица атомного магнетизма (магнетон Бора)

$$\Delta E = 2,4 \cdot 9,27 \cdot 10^{-24} \cdot 0,305 = 6,78 \cdot 10^{-24} \text{ Дж.}$$

Ответ: $6,78 \cdot 10^{-24}$ Дж.

Задача 5. Расстояние между максимумами сигналов исследуемого образца и стандарта равно 430 Гц, чему равна величина химического

сдвига, если частота радиочастотного источника равна 70 МГц?

Решение. Химический сдвиг δ определяют следующим образом: положение линии стандартного вещества принимают за нуль и δ вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0},$$

где Δ – расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, Гц; ν_0 – фиксированная частота радиочастотного источника, Гц.

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0} = \frac{430 \cdot 10^6}{70 \cdot 10^6} = 6,14 \text{ м.д.}$$

Ответ: 6,14 м.д.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых подвижная фаза (ПФ) перемещается в определенном направлении относительно другой неподвижной фазы (НФ). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга.

Хроматографические методы используют для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительной особенностью хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ученый Цвет М.С. опубликовал работу «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», положившей начало хроматографии.

Сущность метода по Цвету: «При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся

доступны качественному определению. Такой расцветченный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим...». Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван *колоночной хроматографией*.

В 1938 г. Измайлов Н.А. с сотрудниками предложил проводить разделение смеси веществ на пластинке, покрытой тонким слоем адсорбента – *тонкослойная хроматография*, позволяющая проводить микроанализ биологических веществ. Она основана на различии скоростей перемещения компонентов анализируемой пробы в плоском тонком слое сорбента при движении по нему растворителя (элюента) под действием капиллярных или гравитационных сил. Разделение в этом методе осуществляется посредством многократного пересечения молекулами вещества границы фаз, т.е. вследствие многократного повторения акта распределения вещества между ПФ и НФ. Ее разновидность – *бумажная хроматография*.

Распределительная хроматография (1945 г.) основана на различии в распределении компонентов пробы между двумя компонентами системы, содержащей не смешиваемые жидкие фазы – подвижную фазу и неподвижную, которая нанесена на твердый носитель. Компоненты смеси распределяются между жидкими фазами в соответствии с их сродством к этим фазам.

В настоящее время одним из важнейших направлений хроматографии является *ионообменная*, которая была предложена в 1947 г. Она основана на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом – специальным веществом, которое вводится в НФ, превращая ее тем самым в ионообменник.

Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Неподвижная фаза, в которой поглощаются разделяемые вещества, называется *сорбентом* (рис. 4.1). Сорбент представляет собой твердое вещество или слой жидкости, нанесенный на твердый носитель.

Сорбат – поглощаемые неподвижной фазой вещества.

Элюент – подвижная фаза, которая может быть жидкостью или газом.

Элюат – поток жидкости или газа, прошедший слой сорбента.

Сорбцией (*sorbeo* – лат. – поглощаю, втягиваю) называется поглощение газов, паров растворенных веществ твердыми и жидкими

поглотителями. (пример – крашение материала).

Обратный процесс называют *десорбцией* – отдача сорбированного вещества (пример – обесцвечивание вещества при стирке).

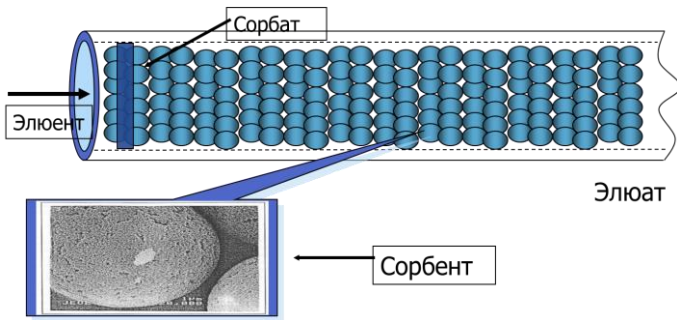


Рис. 4.1. Терминология хроматографического процесса

В зависимости от природы сорбционных процессов их подразделяют на адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию.

Адсорбция – поглощение растворенных или газообразных веществ (адсорбата) на поверхности твердого или жидкого тела (адсорбента).

Абсорбция – поглощение веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы.

Абсорбция широко применяется в химической технологии. Если адсорбция сопровождается образованием химических соединений, то процесс называют хемосорбцией.

Таким образом, *хроматографический процесс* – это ряд многократных актов сорбции и десорбции, а также растворения и элюирования, которые каждый раз приводят к новому равновесному состоянию.

Компоненты удерживаются той или иной фазой в зависимости от своих свойств, т.е. чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, то при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше.

Изотерма адсорбции Ленгмюра.

Фактическое количество адсорбированного вещества (газа) твердым телом является сложной функцией различных параметров, таких как площадь твердой поверхности, число активных центров на единицу площади, прочность связи вещества с твердой поверхностью, температура и т.д. Поэтому количество адсорбированного вещества (x)

на один грамм твердого адсорбента (m), характеризующих адсорбцию ($x/m = a$), обычно относят к концентрации вещества при помощи эмпирических соотношений, таких как изотерма Ленгмюра.

Изотерма адсорбции – это графическая зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции a) от концентрации C (парциального давления P) при постоянной температур (рис. 4.2, *a*). Изотерма представляет собой основную характеристику адсорбционной способности сорбента.

Адсорбционное уравнение Ленгмюра имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC},$$

где a – адсорбция; a_{∞} – предельная адсорбция, емкость монослоя, K – константа адсорбционного равновесия; C – концентрация.

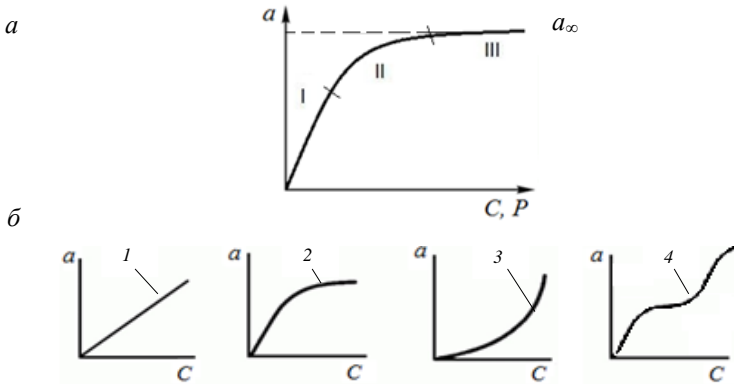


Рис. 4.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра (*a*), типы изотерм адсорбции (*б*)

Если $C \ll 1$, то $a = a_{\infty} KC$, т.е. получаем уравнение прямой, выходящей из начала координат (участок I см. рис. 4.2). В области средних концентраций (участок II см. рис. 4.2) применяют полное уравнение Ленгмюра. Если $C \gg 1$, то $a = a_{\infty}$, то получаем уравнение прямой, параллельной оси абсцисс (участок III). То есть при малых концентрациях адсорбция прямо пропорциональна концентрации; при больших концентрациях – она является постоянной величиной, так как происходит насыщение поверхности адсорбента. То есть дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции. По

изотерме адсорбции можно найти емкость монослоя a_{∞} .

На практике встречаются три типа изотерм адсорбции: линейная (1), выпуклая (2) и вогнутая (3) (рис. 4.2, б). Выпуклая изотерма адсорбции является наиболее общим случаем; на начальном участке изотерма изогнута относительно оси концентрации, после достижения насыщения, возможна дальнейшая адсорбция выше этого уровня, что дает изотерму полимолекулярной адсорбции (4).

Каждому адсорбенту присуща своя изотерма, т.е. она является основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. Адсорбция уменьшается с повышением температуры и, наоборот. При поглощении молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, уменьшает его адсорбируемость и искажает тип изотерм. Поэтому в таких случаях выбирают растворитель с наименьшей сорбционной способностью по отношению к сорбенту.

Классификация хроматографических методов

В основе классификации методов хроматографии лежат следующие критерии:

- конечная цель процесса;
- агрегатное состояние фаз;
- природа элементарного (единичного) акта взаимодействия, т.е. механизм разделения;
- аппаратное оформление процесса;
- способ проведения анализа.

Рассмотрим каждый из перечисленных вариантов более подробно.

1. Конечная цель процесса. Хроматографию можно рассматривать как гибридный метод, в котором технологический процесс представляет собой часть аналитической системы, сочетающей разделение и измерение. В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т.п.

В случае анализа хроматография может применяться в сочетании с другими физико-химическими методами.

2. Агрегатное состояние фаз. Обычно, данный критерий является основным, так как природа элементарных актов сорбции-десорбции на твердой и жидкой фазах принципиально различна.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (ПФ) различают жидкостную (ЖХ) и газовую хроматографию (ГХ).

В *жидкостной хроматографии* роль неподвижной фазы (НФ) обычно играет сорбент (твердое вещество, слой жидкости на твердом носителе, гель), а в качестве ПФ используется растворитель (элюент). В зависимости от вида сорбента различают *жидкостно-жидкостную* и *жидкостно-твердофазную*. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной. Процесс разделения в ЖХ в значительной степени определяется составом ПФ, в качестве которой используются различные вещества, при этом для каждого случая необходимо подбирать подходящую систему разделения.

В *газовой хроматографии* в качестве носителя пробы – ПФ – выступает газ, а в основе – процессы распределения между фазами и процессы адсорбции, поэтому ГХ делится на *газоадсорбционную* (НФ – твердое вещество) и *газожидкостную* (НФ – жидкость). Свойства газа-носителя имеют второстепенное значение для процесса разделения, так как он служит только для перемещения разделяемой смеси.

3. Механизм разделения. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ. Существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексообразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

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

Способ размещения НФ в значительной степени определяет конструкцию хроматографа – прибора, в котором протекает процесс разделения пробы.

Метод колоночной жидкостной хроматографии впервые был предложен в 1906 г. как метод разделения смеси веществ. Неподвижную фазу помещают в колонку, затем вносят в нее анализируемую смесь (пробу) и элюируют соответствующим растворителем (ПФ). При продвижении по колонке компоненты смеси по-разному удерживаются сорбентом в зависимости от их физико-химических свойств и, следовательно, перемещаются с разной скоростью. На выходе из колонки разделяемые вещества появляются в определенной последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций.

Колоночная газовая хроматография является методом разделения летучих веществ: газов (при нормальной температуре) или паров (при повышенной температуре). В качестве ПФ используют газ-носитель, переносящий разделяемые вещества через колонку. Разделение анализируемой смеси осуществляется за счет различного времени удерживания компонентов пробы в неподвижной фазе.

Основные группы органических веществ, которые могут быть определены этим методом: газы, летучие жидкие соединения, жидкие аэрозоли.

5. Способ проведения анализа. В зависимости от характера перемещения сорбирующихся веществ вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюентный), вытеснительный и фронтальный варианты хроматографического процесса.

Их схематические изображения и хроматограммы представлены на рис. (4.3-4.5). По оси ординат на графиках отложен сигнал детектора, который характеризует свойство выходного потока, зависящее от его состава (например концентрация компонента), по оси абсцисс – время удерживания или объем элюата.

1.1. Проявительный (элюентный) метод. Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканьем чистого растворителя называется элюированием.

В верхний слой колонки вводят небольшое количество анализируемой смеси $A+B$ (рис. 4.3) и промывают колонку чистым растворителем (элюентом) или газом, а в отдельных случаях раствором веществ (обычно комплексообразующих), дифференцирующих сорбционные свойства анализируемой смеси. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются с ним с различной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. При многократном промывании достигается четкое отделение компонентов друг от друга.

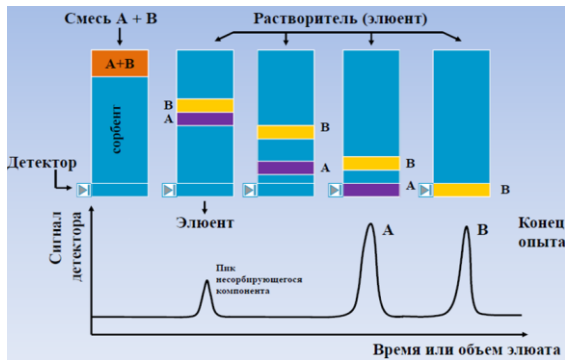


Рис. 4.3. Схема элюентного метода хроматографии

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

1.2. Вытеснительный метод. Он основан на том, что десорбцию компонентов пробы осуществляют потоком раствора, содержащего специальное вещество – вытеснитель, которое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов. Заполненную сорбентом колонку предварительно промывают ПФ и вводят в нее порцию пробы (рис. 4.4.). Затем через колонку пропускают поток ПФ, содержащий вытеснитель, который последовательно вытесняет из НФ компоненты

в порядке убывания их сорбционной способности: самый сильно сорбирующийся компонент вытесняет менее сорбирующийся, тот – следующий и т. д.

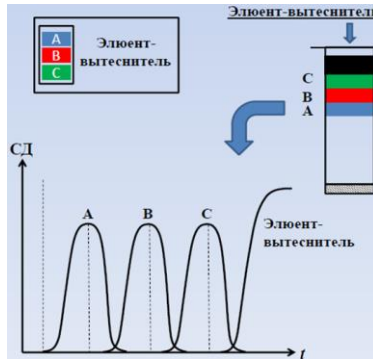


Рис. 4.4. Схема вытеснительного метода хроматографии

Таким образом, компоненты пробы перемещаются вдоль колонки впереди фронта зоны вытеснителя в порядке увеличения их сорбционных свойств. На хроматограмме также получается кривая, каждый пик которой соответствует только одному компоненту, но каждый компонент не отделяется зоной чистого растворителя, а зоны частично перекрываются.

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

1.3. Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке (рис. 4.5). Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных.

За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Вместе с растворителем вначале из колонки выходят порции наименее сорбирующегося вещества A , потом смесь A (примесь) + B и наконец смесь всех веществ A, B, C . Число ступенек на хроматограмме равно количеству компонентов смеси.

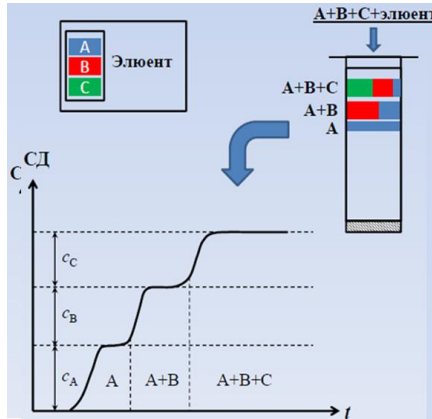


Рис. 4.5. Схема фронтального метода хроматографии

Метод позволяет выделить только одно вещество – A , а B и C – содержат примеси.

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

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

Все отмеченные выше критерии классификации методов

хроматографии являются независимыми, поэтому при обозначении конкретного метода они должны быть оговорены отдельно. Однако на практике используют более простую систему классификации, в основе которой – учет только агрегатного состояния фаз, природы элементарного взаимодействия и способов аппаратурного оформления процесса (табл. 4.1).

При необходимости обозначение конкретного метода дополняется описанием относительного перемещения фаз. Отдельно может оговариваться назначение метода.

Газовая хроматография

Газовая хроматография – это вариант колоночной хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газ-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

Таблица 4.1

Классификация методов хроматографии

Название метода	Агрегатное состояние ПФ	Агрегатное состояние НФ	Механизм разделения	Техника выполнения
Жидкостно-жидкостная хроматография	жидкое	жидкое	распределение	ЖХ, ВЭЖХ, ТСХ, бумажная
Газо-жидкостная	газообразное	жидкое	распределение	ГХ
Жидкостная хроматография	жидкое	твердое	адсорбция	ЖХ, ВЭЖХ, бумажная
Газовая хроматография	газообразное	твердое	адсорбция	ГХ

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на *газо-адсорбционную*, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и *газо-жидкостную*, когда неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ

проведения процесса хроматографирования.

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

Газоадсорбционная хроматография.

В газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью (10-1000 м²/г), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

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

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

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов,

не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы, сорбенты, называемые порапаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами – удобный и быстрый способ определения воды в неорганических и органических материалах.

Газожидкостная хроматография.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) является одним из важнейших хроматографических методов анализа. В ГЖХ подвижной фазой служит инертный газ-носитель, а неподвижной фазой является жидкость, нанесенная в виде тонкой пленки на поверхность зерен инертного твердого носителя или на стенки колонки. ГЖХ широко используется для определения органических веществ.

Основной механизм – распределительный. Разделение смеси веществ на отдельные компоненты происходит в результате селективного распределения их между двумя несмешивающимися фазами: жидкой неподвижной фазой и газовой – подвижной.

В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную хроматографию на насадочных или микронасадочных и капиллярных колонках. Насадочные колонки заполняют сорбентом, покрытым тонкой пленкой неподвижной фазы. В капиллярной хроматографии неподвижную жидкую фазу наносят непосредственно на стенки узкого капилляра диаметром до 0,3 мм и длиной в несколько десятков метров.

Основные достоинства капиллярной хроматографии в том, что хроматографические полосы практически не размываются, поэтому оказывается возможным исследование малых доз анализируемого вещества и, кроме того, продолжительность анализа невелика.

Этот метод является наиболее удобным и практически важным хроматографическим методом.

Эффективное разделение зависит от правильного выбора НФ, который определяется температурой, которую необходимо создать в колонке, и природой разделяемых веществ. В качестве НФ используют многие жидкости, практически нелетучие при температуре колонки, нанесенные на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5-30% от массы твердого носителя.

К неподвижной жидкой фазе предъявляется ряд жестких требований:

– способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро);

- малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки);
- оставаться в жидком состоянии во всем диапазоне температур, в котором работает колонка;
- инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю;
- термическая устойчивость;
- достаточно высокая селективность, т.е. способность разделять смесь компонентов;
- небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии);
- способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

Аппаратурное оформление газовой хроматографии.

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

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет- 500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Миличром АО2».

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

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

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

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

нефтехимических предприятий.

Основные узлы газового хроматографа.

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 4.6):

1. Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).

2. Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.

3. Устройство для ввода пробы и для ее испарения – дозатор-испаритель.

4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.

5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.

6. Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.

7. Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; цифropечатающее устройство, дисплей.

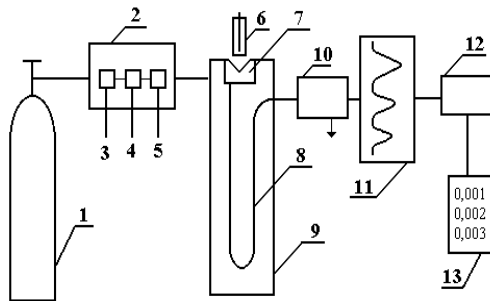


Рис. 4.6. Блок-схема газового хроматографа:

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

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, выпуск газообразных проб часто осуществляют

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

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W - образные колонки. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Наиболее распространенными детекторами являются катарометр, пламенно-ионизационный и термоионный детекторы, ИК-спектрометр, масс-спектрометр. Детектор непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

Жидкостная хроматография

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

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

Высокоэффективная жидкостная хроматография.

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим

размером частиц (до 5-10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов, произошел переход от классической ЖК к *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул.

К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность.

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

Адсорбционная хроматография.

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографии. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы. В ОФХ – неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы.

Неподвижная фаза должна удерживать разделяемые компоненты. Подвижная фаза, т.е. растворитель, должна обеспечить различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

В качестве адсорбентов (НФ) применяют тонкодисперсные пористые материалы (полярные и неполярные).

Полярные адсорбенты (оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, силикагель $SiO_2 \cdot nH_2O$, крахмал, целлюлоза и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Недостаток полярных сорбентов – высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях, приводящая к изменению свойств поверхности и невоспроизводимым результатам анализа. Для ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, активированный уголь, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам.

В ЖК важен выбор элюента (ПФ), поскольку он оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой

вязкостью, из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. Подвижная фаза должна быть инертна по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой.

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

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

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

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

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

Ионообменная хроматография – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых *ионитами* или *ионообменниками*. При пропускании анализируемого раствора электролита через ионообменник в результате гетерогенной химической реакции происходит обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника.

Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионообменником НФ и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионообменника раствором, который проходит через сорбент (ПФ или элюент). Разделение ионов обусловлено их различным сродством к ионообменнику и происходит за счет различия скоростей перемещения компонентов по колонке в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол; эти сорбенты не растворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной емкостью, селективностью, химической, термической и механической прочностью. Иониты подразделяются на катиониты аниониты, способные к обмену катионов и анионов соответственно, и амфолиты, которые в зависимости от условия проведения ионного обмена могут обменивать либо катионы либо анионы.

Катионообменные смолы содержат активные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, COOH , $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})$.

У анионитов активными являются основные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, четвертичные аммониевые ($-\text{NR}_3$) группы. Эти активные группы структурно связаны с пространственной молекулярной сеткой ионита (матрицей) и удерживаются на ней за счет сил электростатического взаимодействия и могут обмениваться на другие ионы (компоненты пробы), присутствующие в ПФ.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей (матрицу), в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от рН.

По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу $-\text{SO}_3\text{H}$, обладают способностью обмена ионов водорода на ион металла в интервале изменения рН от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$ депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и

щелочной среде. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале рН от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), применяют в нейтральных и кислых растворах.

Свойства ионообменника поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуются *обменной емкостью (ОЕ)*. Численно обменную емкость выражают количеством поглощенных миллимоль-эквивалентов ионов 1г сухой смолы в H^+ -форме для катионита и Cl^- -форме для анионита. Определение емкости можно отнести и к единице объема набухшего слоя ионита. Т.е. обменную емкость выражают количеством, обменивающихся ионов на единицу массы или объема смолы (ммоль-экв/г или ммоль-экв/мл).

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

Динамическая обменная емкость характеризуется двумя показателями: динамической обменной емкостью до проскока (ДОЕ) и полной динамической емкостью (ПДОЕ). ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую по появлению данного иона в вытекающем из колонки растворе. ПДОЕ определяется по полному прекращению извлечения данного иона из раствора. Это различие можно пояснить графически на рис. 4.7.

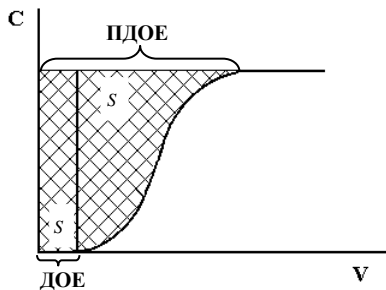


Рис. 4.7. Выходная хроматографическая кривая

ДОЕ определяется площадью прямоугольника, основанием

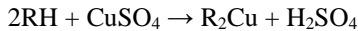
которого является объем раствора, вытекающего из колонки до наступления проскока иона, а высотой – исходная концентрация обменивающегося иона. ПДОЕ выражается площадью над выходной хроматографической кривой.

ДОЕ всегда меньше, чем полная динамическая обменная емкость, и зависит от ряда факторов: от типа ионита, состава раствора, размера зерен ионита и скорости протекания раствора.

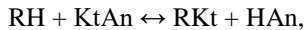
Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и природа ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температуры и др.

В зависимости от целей эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей для перевода в определенную форму (например, RH , ROH или их солевые формы RNa , RCl , RNH_4). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние, т.е. процессы обмена чередуют с процессом регенерации ионообменника, что можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен:

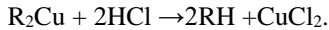


или в общем виде

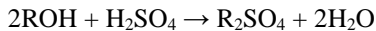


где R – сложный органический радикал.

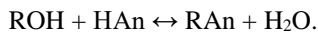
Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту



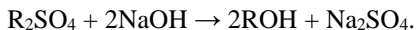
Анионный обмен:



или в общем виде



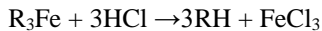
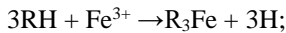
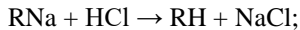
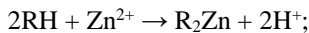
Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь:



Пример: разделение на катионите ионов цинка (II) и железа (III).

Разделение этих ионов основано на использовании амфотерных свойств цинка. Смесь, содержащую Zn(II) – и Fe(III) – ионы пропускают через катионит в H-форме. При этом происходит поглощение катионов. Затем катионит промывают раствором щелочи. Катионы цинка образуют $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – ионы, которые проходят через сорбент, ионы железа (III) остаются на катионите. Железо извлекают из катионита раствором HCl (концентрация 2 моль-экв/л).

Реакции, протекающие на катионите, можно представить следующими уравнениями:



Элюат и промывные воды, собранные в мерные колбы поочередно, доводят дистиллированной водой до метки и получают растворы, содержащие в одной колбе весь отделенный цинк (II), в другой – все железо (III). Содержание меди (II) в растворе определяют йодометрическим титрованием, а Fe (III) фотоколориметрическим методом.

Практическое применение ионообменной хроматографии.

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Иониты используют также в водоподготовке (умягчение воды, опреснение морской воды); в гидрометаллургии и гальванотехнике (селективное извлечение ценных металлов из производственных растворов и сточных вод; в пищевой и гидролизной промышленности (очистка сахаросодержащих растворов, осветление плодово-ягодных соков и т.д.); в медицине и фармацевтической промышленности (очистка лекарственных препаратов, антибиотиков).

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

Распределительная хроматография или *жидкостно-жидкостная хроматография* основана на распределении вещества

между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно тому, как это происходит в многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент и заполняют им распределительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой НФ. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается. Если растворимость пробы выше в НФ, то время удерживания компонентов значительно возрастает. Если растворимость пробы выше в ПФ, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз. Например, к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляется спирт. В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют следующие системы: полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. Подвижно фазой в этом случае служат неполярные растворители – изооктан, бензол, и др.

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

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

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

Особенности жидкостных хроматографов.

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

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

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

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

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

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

Регистрирующее устройство хроматографа позволяет получить три характеристики: время удерживания, размер пика и его форму, по которым судят о качественном и количественном составе смеси.

Параметры хроматограммы.

Характеристики хроматограммы зависят от двух основных факторов: природы сорбента и состава ПФ. После разделения смеси идентификацию компонентов проводят с помощью того или иного метода анализа. Подобный анализ весьма трудоемок и при массовых определениях компоненты идентифицируют по их хроматографическому поведению. Для этого сравнивают хроматограммы исследуемой смеси и стандартного вещества. Одинаковое значение удерживаемого объема анализируемого и стандартного компонента свидетельствует об их одинаковой химической природе.

На рис. 4.8 представлена типичная хроматограмма. Рассмотрим ее основные параметры. Сорбционная способность НФ по отношению к разделяемым веществам характеризуется *временем удерживания* t_R . Это – промежуток времени от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления элюентного пика t_{R1} и t_{R2} ; t_0 – «мертвое время» колонки.

На практике часто измеряют не время удерживания, а расстояние

удерживания l , пропорциональное времени удерживания, т.е. расстояние (например, в мм) на хроматограмме от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до абсциссы, отвечающей положению максимума (вершины) пика.

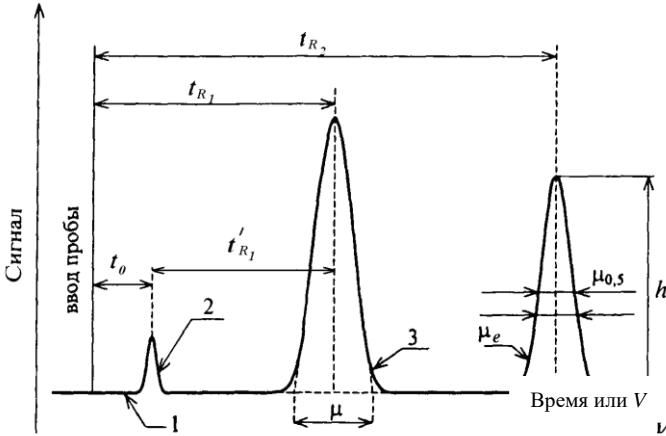


Рис. 4.8. Вид хроматограммы:

1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующего вещества; 3 — пик определяемого вещества

Кроме времени удерживания иногда используют параметр V *объем удерживания* (удерживаемый объем) — это объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента; он пропорционален времени удерживания t_R и скорости потока v .

$$V_R = t_R \cdot v.$$

где V_R — объем удерживания, мл; v — скорость потока, мл /мин; t_R — время удерживания, мин.

Высота выходной кривой (пика) h — это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия — часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой ПФ. Ширина пика μ — отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты $\mu_{0,5}$. Параметры удерживания какого-либо соединения в смеси при определенных условиях характеризуют природу этого соединения и могут быть использованы для целей идентификации.

Качественный и количественный анализы в колоночной хроматографии.

Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определенных условиях проведения опыта служат удерживаемый объем и время удерживания. *Качественный анализ* основан на измерении и сопоставлении этих величин. Существует несколько методов идентификации на основе характеристик удерживания.

1. *Применение индивидуальных эталонных веществ.* Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации.

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

Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками. Во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, полученные при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются по крайней мере два вещества, удерживаемые объемы которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки. Такими веществами вполне могут быть любой компонент смеси и эталон, нетождественные между собой.

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

Сопоставление площадей (или высот) пиков позволяет выполнять *количественные* определения.

На практике применяют преимущественно следующие методы

расчета содержания определяемых компонентов в хроматографируемых смесях: абсолютной градуировки (калибровки), внутренней нормализации и внутреннего стандарта. Все методы основаны на измерении параметров пиков на хроматограмме: площади или высоты. Чаще всего измеряют площади пиков.

Площадь каждого пика на хроматограмме рассчитывают вручную при условии, что сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации вещества, а пик – симметричен.

Существуют различные способы определения площади пика:

– расчет площади пика осуществляют как произведение его высоты h на полуширину $\mu_{0,5}$. При идеальной форме пика (гауссова кривая) таким путем учитывается 94% фактической площади. Однако данным способом нельзя определять площадь низких пиков с большим основанием, а при оценке асимметричных пиков возникают большие ошибки:

– способ электронного интегрирования (методы планиметрии). Этот метод имеет целый ряд преимуществ, в частности, удобен при анализе сложного профиля элюирования (серийные анализы), исключает субъективную оценку и позволяет не проводить коррекцию базовой линии. Он позволяет автоматизировать последующие операции: определение начала пика; окончания пика: положения максимума, площади пика; коррекцию базовой линии (дрейф); получение сведений о положении пика на профиле элюирования.

Для всех способов расчета необходимо вводить поправочные коэффициенты, специфические для каждой группы веществ, которые приводятся в специальных таблицах.

Плоскостная хроматография

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

Тонкослойная хроматография.

Метод тонкослойной хроматографии был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер еще в 1938 г. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза (силикагель, оксид алюминия, порошок

целлюлозы) тонким слоем наносится на стеклянную, пластмассовую или металлическую пластинку. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов – водные буферные растворы, создающие постоянное значение pH.

В ТСХ чаще используют *восходящий способ* получения хроматограммы. Раствор образца наносят микропипеткой на небольшом расстоянии от края пластинки на стартовую линию, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по пластинке вверх и с разной скоростью переносит за собой компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Чтобы растворитель не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна). Хроматографирование продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта около 10 см до так называемой линии фронта. После этого пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе и определяют положение пятен.

В *нисходящей хроматографии* растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных, и гравитационных сил.

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

Схема разделения смеси веществ методом тонкослойной хроматографии приведена на рис. 4.9. Пятна характеризуют положение компонентов *A*, *B*, *C* на пластинке в конце опыта.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *хроматографической подвижностью* R_f – относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое. Величины R_f рассчитываются из экспериментальных данных (рис. 4.9):

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

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

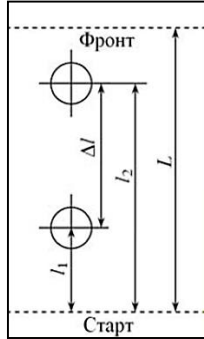


Рис. 4.9. Схема разделения методом восходящей тонкослойной хроматографии

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

Разделение двух веществ с $R_{f,1}$ и $R_{f,2}$ практически возможно, если $R_{f,1} > R_{f,2}$ и $\Delta R_f \geq 0,1$.

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

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на

значениях R_f . При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта (табл. 4.2).

Таблица 4.2

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

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

Самым надежным способом является метод свидетелей (стандартных веществ). Стандартное вещество в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях. По окончании хроматографирования и проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ. Совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ.

Количественный анализ. Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, в этом случае каким-либо способом измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества. Применяется также прямое спектрофотометрирование пластинки по спектрам отражения и по спектрам поглощения (фотоденситометрия), для количественных расчетов предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна. Наиболее точным считается метод, когда анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим

растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами.

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

Бумажная хроматография.

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

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

Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Индивидуальные растворители используются достаточно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и др.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование проводят дважды: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов

смеси. Специфическим приемом является сочетание БХ и электрофореза. Для этого к влажному листу хроматографической бумаги прикладывают постоянное электрическое напряжение. Дополнительное воздействие электрического поля приводит к более четкому разделению, особенно для ионов с разными зарядами. Электрофорез можно проводить одновременно с хроматографированием, а также до или после хроматографирования.

Качественный анализ пробы в методе бумажной распределительной хроматографии проводят так же, как и в ТСХ, может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по численному значению R_f каждого компонента.

Количественный анализ в БХ выполняются по хроматографическим характеристикам (по площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски) или после вымывания подходящим физико-химическим методом.

Отметим, что метод бумажной хроматографии, предложенный в 1941 г. Мартином и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко. Практическое применение бумажной хроматографии – иммунохроматографический анализ биологических жидкостей (тест на беременность), основан на взаимодействии определяемого вещества (хорионического гонадотропина человека (ХГЧ)) с антителами к нему.

Лабораторная работа № 8 **Разделение красителей на бумаге**

Цель работы: освоить методы хроматографии на бумаге, разделить и определить красители на бумаге.

Оборудование и реактивы: исследуемая смесь красителей, смесь растворителей, раствор аммиака, концентрированная соляная кислота; хроматографическая бумага, разделительная камера.

Сущность анализа. Хроматография на бумаге применяется для разделения макроколичеств смеси веществ. В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяется специальная фильтровальная бумага, способная удерживать в своих порах значительные количества жидкости, являющейся неподвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода. Подвижной фазой является органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды разных соотношениях, Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Ход анализа. Вырежете полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см и длиной 20 см. На полоске бумаги проведите стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края (см. рис. 4.9), на которую в центре нанесите каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обведите простым карандашом и высушите на воздухе. Опустите полоску в камеру со смесью растворителей так, чтобы пятно не касалось растворителя. Подождите пока растворитель поднимется на 15-17 см. Затем выньте полоску, отметьте карандашом фронт растворителя и высушите в сушильном шкафу. Подержите над парами соляной кислоты и аммиака для уточнения состава смеси.

Рассчитайте величину скорости движения компонентов R_f (хроматографическая подвижность):

$$R_f = l_1/L,$$

где l_1 – расстояние, пройденное 1-м компонентом; L – расстояние, пройденное фронтом растворителя (см. рис. 4.9).

Аналогично рассчитайте хроматографическую подвижность второго компонента. Опыт проведите не менее 2 раз.

По полученным значениям R_f , пользуясь справочными данными, определите качественный состав смеси красителей.

Требования к отчету. Укажите название, цель и ход анализа, рассчитайте величину скорости движения компонентов и найдите среднее значение. Укажите качественный состав исследуемой смеси.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. В чем сущность методов хроматографии?
2. Что представляет собой распределительная хроматография?
3. Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
4. Какие требования предъявляются к бумаге, используемой в бумажной хроматографии?
5. Как выполняется качественный и количественный анализы методом распределительной жидкостной хроматографии на бумаге?
6. Какое свойство разделяемых веществ характеризуется показателем R_f ? Какие факторы влияют на величину R_f ?
7. Расчет подвижности R_f в тонкослойной хроматографии?
8. Охарактеризуйте восходящие, нисходящие и круговые хроматограммы, полученные при хроматографировании веществ на бумаге.
9. Для каких целей применяют двумерную бумажную хромато-

графию?

10. Как происходит разделение веществ в осадочной хроматографии?

11. Основные элементы хроматографической установки.

12. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной, газовой и тонкослойной хроматографии?

13. Дать определение понятиям: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) удерживаемый объем; г) время выхода компонента.

14. В чем сущность качественного хроматографического анализа по времени выхода компонента?

15. Газовая хроматография. Качественный и количественный анализ.

16. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного раствором HCl (2 моль/л) составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al; б) Cd, Zn; в) Bi, Al?

17. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 54 мм, а смещение фронта растворителя равно 61 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?

18. Определите расстояние, пройденное растворителем в тонкослойной хроматографии, если хроматографическая подвижность равна 0,96, а расстояние от стартовой линии до центра зоны равно 68 мм.

19. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией 0,06 моль-экв/л. В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_i , моль-экв/л	0,018	0,022	0,031	0,043	0,060	0,060

20. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм ²	14,1	23,6	36,2

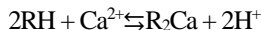
Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислотной кислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю аминокислотной кислоты в анализируемой навеске.

Лабораторная работа № 9 **Определение концентрации ионов кальция методом** **ионообменной хроматографии**

Цель работы: определить методом ионообменной хроматографии концентрацию ионов кальция.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка (200×10 мм), рН-метр, бюретка (100 мл), стакан (50 мл), стеклянная палочка, пипетки (25 мл и 10 мл), колбы (250 мл – 1 шт, 50 мл – 3 шт) соляная кислота (раствор с концентрацией 6 моль/л), гидроксид натрия (раствор с концентрацией 0,1 моль/л), катионит КУ-2, исследуемый раствор соли кальция.

Сущность анализа. Определение концентрации ионов кальция с помощью катионообменника основано на реакции обмена между катионами раствора и ионами водорода сильнокислотного катионообменника:



Выделившуюся кислоту титруют щелочью.

Ход анализа. Навеску 5 г катионообменника КУ-2 поместите в стакан, залейте для набухания дистиллированной водой (~ 30 мл). Поместите катионообменник в колонку и промойте его водой до значения рН, которое имеет вода. Опустите уровень воды в колонке до верхнего уровня катионообменника, пипеткой внесите в колонку 20-25 мл анализируемой пробы раствора соли кальция и пропустите этот раствор через колонку со скоростью 1,5-2,5 мл/мин. Элюат собирайте в мерную колбу на 250 мл. Добавьте в колонку по 2-3 мл воды и пропустите с той же скоростью (всего 20-30 мл воды). Затем пропустите через колонку воду (75-100 мл) со скоростью 5-8 мл/мин до получения в вытекающем растворе рН, равного рН воды. Аликвотную часть полученного раствора оттитруйте щелочью в присутствии 3-4 капель индикатора фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование выполните не менее 3 раз.

Рассчитайте концентрацию кальция C , моль-экв/л формуле

$$C = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{2V_{\text{ан}}} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_a},$$

где V_{NaOH} – объем NaOH, пошедший на титрование, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH, моль-экв/л; $V_{\text{ан}}$ – объем анализируемой пробы, мл; V_{κ} – объем мерной колбы, мл; V_a – объем аликвоты анализируемого раствора (элюата), мл.

Требования к отчету: укажите название, цель и сущность анализа, расчет концентрации ионов кальция.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Дайте определение процессам сорбции, десорбции, охарактеризуйте процессы адсорбции, абсорбции и хемосорбции.
2. Что такое сорбент, сорбат, элюент, элюат?
3. Виды хроматографии: внешняя и внутренняя. Охарактеризуйте принцип действия колоночной и плоскостной хроматографии.
4. Методы колоночной хроматографии.
5. Основы ионообменной хроматографии.
6. Классификация и примеры ионообменников.
7. Что такое обменная емкость, статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость ионита?
8. Принцип действия хроматографа.
9. Колоночная хроматография. Виды хроматографических колонок, их конструкция.
10. Тонкослойная хроматография. Качественный и количественный анализ.
11. Классификация хроматографических методов по способу получения хроматограмм: элюентная, вытеснительная, фронтальная.
12. Что представляет собой распределительная хроматография?
13. Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
14. Хроматограммы и их основные характеристики.
15. Приведите примеры использования хроматографических методов в промышленности строительных материалов.
16. Через колонку с катионитом пропустили 250 мл раствора кальция с концентрацией 0,05 моль-экв/л. В порциях элюата по 20 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_i , моль-экв/л	0,018	0,020	0,031	0,043	0,050	0,050

17. Скорость потока газа-носителя гелия составляет 30 мл/мин. Определите удерживаемый объем оксида углерода CO на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.

18. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S_i , мм ²	k
Бензол	20,6	0,78
Толуол	22,9	0,79
Этилбензол	30,5	0,82
Кумол	16,7	0,84

19. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 62 мм, а смещение фронта растворителя равно 73 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?

20. Определите расстояние, пройденное растворителем в тонкослойной хроматографии, если хроматографическая подвижность равна 0,86, а расстояние от стартовой линии до центра зоны равно 75 мм.

Лабораторная работа № 10 **Определение динамической обменной емкости и полной обменной емкости катионообменников**

Цель работы: определить динамическую обменную емкость и полную динамическую обменную емкость катионообменников.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка (20×10 мм), фотоэлектроколориметр, стакан (50 мл), стеклянная палочка, мерные колбы (25 мл – 8 шт.), коническая колба, пипетки (1 и 10 мл), бюретка (50 мл), сульфат меди (0,25 моль/л раствор), серная кислота (1 моль/л раствор), йодид калия (20%-ный раствор), крахмал (1%-ный раствор).

Сущность анализа. Емкость слоя катионообменника до проскока в динамических условиях определяется количеством ионов, поглощенных в колонке при заданных условиях, до обнаружения их в элюате. Емкость до проскока может быть выражена в миллиэквивалентах, миллимолях и миллиграммах вещества, поглощенных 1 г или 1 мл

ионообменника. Полная обменная емкость ионообменника в динамических условиях выражается в тех же единицах и соответствует полному насыщению ионогенных групп ионообменника в данных условиях и может быть определена графически (см. рис. 4.7)

Ход анализа. Поместите навеску катионообменника (2,5 г) в химический стакан, залейте водой для набухания и оставьте на 30 мин. Хроматографическую колонку укрепите вертикально, наполовину заполните дистиллированной водой. Катионообменник в виде густой взвеси добавляйте порциями по стеклянной палочке к внутренней стенке колонки, не дожидаясь полного оседания предыдущей порции. При этом кран открыт, и жидкость вытекает через нижнее отверстие колонки. После заполнения колонки ионообменник промойте водой до прекращения усадки слоя. Необходимо следить за тем, чтобы воздух не попадал в колонку с ионообменником, а уровень жидкости в колонке не опускался ниже верхнего уровня сорбента. Наличие пузырьков воздуха в колонке нарушает однородность потока жидкости и снижает эффективность использования ионообменника.

Через подготовленную колонку пропустите раствор CuSO_4 концентрации 0,25 моль-экв/л со скоростью 1 капля в секунду. Вытекающий из колонки раствор (элюат) соберите в мерные колбы по 25 мл (первые 1-2 мл отбросьте). В каждой порции вытекающего раствора определите количество меди фотоколориметрическим методом при помощи калибровочного графика (см. работу 3), для построения которого приготовьте серию растворов CuSO_4 (5-8 концентраций).

Раствор CuSO_4 пропускайте через колонку до тех пор, пока концентрация вытекающего из колонки раствора ($C_{\text{элюата}}$) не станет практически равной концентрации исходного раствора (C_0). Результаты анализа элюата запишите в форме следующей таблицы (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Таблица экспериментальных данных

№ колбы	Фотометрическое определение		
	Оптическая плотность A	Найдено Cu	
		в элюате	в сорбенте
1.			
2.			
...			

На основании данных табл. 4.3 вычислите содержание меди, поглощенной катионообменником и постройте кривую зависимости

$C_{\text{элюата}}$ от общего объема элюента (рис. 4.10). На графике отметьте площади, соответствующие динамической обменной емкости и полной динамической емкости (см. рис. 4.7).

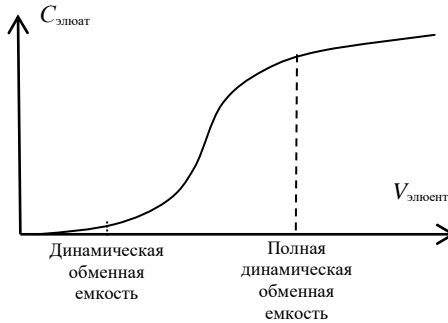


Рис. 4.10. Зависимость концентрации иона в элюате от объема элюента

Требования к отчету: укажите название, цель и сущность анализа, таблицу результатов опыта, кривую зависимости $C_{\text{элюата}}$ от общего объема элюента и площади, соответствующие динамической обменной емкости и полной динамической емкости.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что положено в основу хроматографии?
2. Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию фаз.
3. Классификация хроматографических методов анализа по механизму процессов разделения.
4. Дайте определение процессам сорбции, десорбции, охарактеризуйте процессы адсорбции, абсорбции и хемосорбции.
5. Что такое сорбент, сорбат, элюент, элюат?
6. Как определяют: а) статическую обменную емкость ионита; б) динамическую емкость ионита?
7. Что называют полной и рабочей динамической обменной емкостью ионита?
8. Что представляет собой хроматографическая колонка?
9. Основы ионообменной хроматографии
10. Что представляют собой ионообменные адсорбенты? Их классификация.

11. На чем основана жидкостная адсорбционная хроматография?
 12. Что представляет собой распределительная хроматография?
 13. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге?

Дайте определение R_f .

14. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной, газовой и тонкослойной хроматографии?

15. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газожидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?

16. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта.

17. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурфурола}}$ сравнивали с площадью пика оксиллола $S_{\text{ксилола}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получены следующие результаты:

Стандартный образец		Исследуемый образец	
$S_{\text{фурфурола}}$, мм ²	$S_{\text{ксилола}}$, мм ²	$S_{\text{фурфурола}}$, мм ²	$S_{\text{ксилола}}$, мм ²
11	25	18,5	22

Принять k равным единице для обоих компонентов. Определите массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.

18. Через колонку с катионитом пропустили 250 мл раствора кальция с концентрацией 0,05 моль-экв/л. В порциях элюата по 20 мл получили ряд значений концентраций C_i , моль-экв/л: 1) 0,018; 2) 0,020; 3) 0,031; 4) 0,043; 5) 0,050; 6) 0,050. Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,51 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

19. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 59 мм, а смещение фронта растворителя равно 69 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?

20. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислите время удерживания этанола.

Лабораторная работа № 11

Определение общей обменной емкости глин

Цель работы: определить статическим методом общую обменную емкость глин.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, мерные колбы (100 мл – 8 шт), стаканы (100 мл – 3 шт), пипетки (1 и 10 мл), фильтры, соляная кислота (0,1 моль-экв/л раствор) сульфосалициловая кислота (25 %-й раствор), NH_4OH (10 %-й раствор), стандартный раствор железа с содержанием 0,5 мг Fe^{3+} в 1 мл, измельченная глина.

Сущность анализа. При обработке глины раствором FeCl_3 происходит замещение катионов, содержащихся в глине на ионы Fe^{3+} . Величина емкости обмена эквивалентна количеству вступивших в обмен ионов Fe^{3+} , которое определяют по разности их содержания в растворе до и после обмена сульфосалициловым методом.

Ход анализа. Приготовьте стандартный раствор железа, для этого растворите 0,249 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды и отфильтруйте.

Три навески анализируемой глины (0,3-0,5 г), высушенной при температуре 105°C, поместите в стаканы вместимостью 100 мл, прилейте по 20 мл раствора соляной кислоты, перемешайте и отфильтруйте. Этими же растворами (фильтратами) смойте глину со стенок стакана и дайте растворам стечь. Подсушите фильтры в сушильном шкафу. Фильтраты в дальнейшем анализе не участвуют, а глину вместе с фильтром перенесите в чистые стаканы, в которые добавьте пипеткой по 25 мл раствора FeCl_3 с содержанием 0,5 мг/мл Fe^{3+} , перемешайте, чтобы не было комочков глины. Через 7-10 минут отфильтруйте.

Содержание железа определите фотоколориметрическим методом. Для этого в восемь мерных колб на 100 мл поместите 1; 0,8; 0,4; 0,6; 0,2 мл стандартного раствора FeCl_3 и по 1 мл из трех полученных фильтратов. Добавьте по 10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 20-30 мл воды и 10%-ный раствор NH_4OH до появления желтой окраски. Добавьте еще 4-5 капель NH_4OH , доведите объем раствора до метки водой и, перемешав, измерьте оптическую плотность на длине волны 415-430 нм. В качестве нулевого раствора используйте холостую пробу, содержащую сульфосалициловую кислоту и аммиак в тех же количествах, что и в исследуемой пробе. Постройте калибровочный график $A = f(C)$. Определите концентрацию железа в фильтратах.

Вычислите обменную емкость E , моль-экв/г, по формуле:

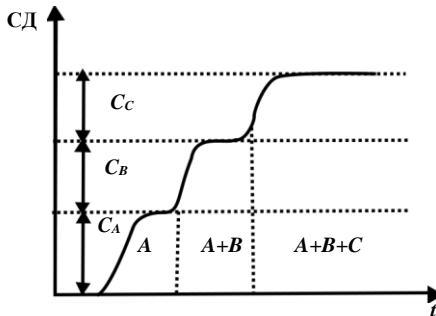
$$E = \frac{25(a-b)}{18,7 \cdot m}$$

где a – содержание Fe^{3+} в 1 мл исходного раствора, г; b – содержание Fe^{3+} в 1 мл фильтрата, г; m – навеска глины, г; 18,7 – молярная масса эквивалента железа, г/моль-экв; 25 – объем раствора FeCl_3 , мл

Требования к отчету: укажите название, цель и сущность анализа, калибровочный график, величину обменной емкости.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что положено в основу хроматографии?
2. Как разделяют хроматографические методы анализа по агрегатному состоянию фаз?
3. Классификация хроматографических методов по способу получения хроматограмм: элюентная, вытеснительная, фронтальная.
4. Для чего предназначен детектор хроматографа? Какие виды детекторов применяют в хроматографах?
5. Качественный и количественный хроматографический анализ. Основные характеристики метода.
6. Какие виды хроматографических методов анализа вы знаете?
7. Что представляет собой хроматографическая колонка?
8. Как рассчитать хроматографическую подвижность R_f ?
9. Что положено в основу ионообменной хроматографии?
10. Как происходит разделение веществ в осадочной хроматографии?
11. Приведите и охарактеризуйте общий вид хроматограммы. Основные характеристики хроматограммы.
12. Какой вариант хроматографического анализа изображен на рисунке?



13. В чем сущность тонкослойной хроматографии? Каковы пре-

имущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?

14. Что представляет собой изотерма адсорбции? Какие типы изотерм адсорбции Вы знаете, изобразите их графически.

15. Основы газовой хроматографии. Приведите блок-схему аппаратного оформления ГХ.

16. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислите массовую долю (%) этилового спирта.

17. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислите динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет M ($1/2 \text{Cu}^{2+}$).

18. Отношение смещения фронта растворителя к смещению зоны компонента, найденное по методу бумажной хроматографии равно 1,10. Определите величину хроматографической подвижности.

19. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией $C = 0,04$ моль-экв/л. В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций $C_i = 0,05; 0,013; 0,019; 0,028; 0,040; 0,049$. Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $K = 0,95 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

20. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислите число теоретических тарелок в данной колонке.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Определите величину хроматографической подвижности в бумажной распределительной хроматографии, если смещение

фронта растворителя равно 71 мм, а смещение зоны компонента равно 59 мм.

Решение. Для расчета воспользуемся формулой

$$R_f = \frac{l_x}{L} = \frac{59}{77} = 0,77.$$

Ответ: 0,77.

Задача 2. Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М ZnSO_4 . Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 – 0,008; 2 – 0,029; 3 – 0,038; 4 – 0,050; 5 – 0,050. Определите полную динамическую емкость (ммоль-экв/г) катионита.

Решение.1. Вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 \text{Zn}^{2+})$:

$$\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 4,20 \text{ ммоль - экв } (1/2 \text{Zn}^{2+})$$

$$\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 2,10 \text{ ммоль - экв } (1/2 \text{Zn}^{2+})$$

$$\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 1,20 \text{ ммоль - экв } (1/2 \text{Zn}^{2+})$$

Из двух последних порций поглощения не наблюдалось. Всего было поглощено $4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50$ ммоль-экв $(1/2 \text{Zn}^{2+})$.

Динамическая емкость ионита для ионов цинка равна

$$K = \frac{7,5}{5} = 1,50 \text{ ммоль - экв/г}$$

Ответ: 1,50 ммоль-экв/г.

Задача 3. Определите массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компоненты смеси	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{ мм}^2$	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение. Расчеты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому:

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum_1^n S_i k_i} \cdot 100\%,$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i – площадь пика i -го компонента; k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i -му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum_1^n S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна:

$$\omega_{(\text{пропана})} = \frac{175 \cdot 0,68}{412,4} 100 = 28,6\%.$$

Аналогично находим массовые доли (%) остальных компонентов смеси: ω (бутана) = 33,46%, ω (пентана) = 30,46%, ω (циклогексана) = 7,22%.

При выполнении анализа по методу внутреннего стандарта расчет проводят по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{S_{cm} \cdot k_{cm}} R \cdot 100\%,$$

где S_{cm} – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта; k_{cm} – его поправочный коэффициент; R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Задача 4. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $0,2480 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл.

Постройте калибровочный график в координатах $h - C_{\text{Ni}}$ и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если высота пиков стандартных растворов равна $h_1 = 25,5$; $h_2 = 37,5$; $h_3 = 61,3$, а высота пика исследуемого раствора равна $h_x = 49,0$ мм.

Решение. Находим массу никеля в навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, учитывая, что $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и $M(\text{Ni})$ – молярные массы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Ni соответственно равны 238 г/моль и 59 г/моль. Тогда масса никеля в исследуемой навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составит:

$$m_{\text{Ni}} = (59 \cdot 0,248) / 238 = 0,0615 \text{ г}$$

Составляем соответствующие пропорции и находим содержание никеля в каждой колбе:

- 1) $0,0615 \text{ г} - 50 \text{ мл}$
 $x \text{ г} - 5 \text{ мл}$
 $x = C$ (содержание никеля в первой колбе) = $0,00615 \text{ г}/50 \text{ мл}$;
- 2) $0,0615 \text{ г} - 50 \text{ мл}$
 $x \text{ г} - 10 \text{ мл}$
 $x = C$ (содержание никеля во второй колбе) = $0,0123 \text{ г}/50 \text{ мл}$;
- 3) $0,0615 - 50 \text{ мл}$
 $x \text{ г} - 20 \text{ мл}$
 $x = C$ (содержание никеля в третьей колбе) = $0,0246 \text{ г}/50 \text{ мл}$.

На основании проведенных расчетов строим график в координатах: h , мм – содержание никеля (C , г/50 мл). На график наносим высоту пика исследуемого раствора $h = 49 \text{ мм}$ и находим содержание никеля в исследуемом растворе $C = 18,45 \text{ мг}/50 \text{ мл}$.

Ответ: 18,45 мг.

Задача 5. Ширина основания хроматографического пика (μ) метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислите число теоретических тарелок данной колонки.

Решение. Число теоретических тарелок вычисляем по формуле:

$$n = 16 (l/\mu)^2$$

где l – расстояние удерживания вещества в единицах длины диаграммной ленты; μ – ширина основания хроматографического пика.

Подставляем числовые значения и получаем:

$$n = 16 (80/16)^2 = 400.$$

Ответ: 400.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭМА) основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций.

Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами.

Приняты следующие классификации электрохимических методов:

1. Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

– *методы без наложения внешнего потенциала*. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы.

– *методы с наложением внешнего потенциала*. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2. Классификация по способу применения. Различают прямые и косвенные методы.

– *прямые методы* – измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

– *косвенные методы* – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. д.).

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

Потенциометрия

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин.

Для проведения потенциометрического анализа обычно собирают *гальванический элемент*, содержащий как минимум два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).

Гальванический элемент это устройство для получения электрической энергии за счет протекания электрохимических реакций.

Один из электродов, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Индикаторные электроды конструируют таким образом, чтобы они обладали высокой чувствительностью (реагировали на малейшее изменение концентрации определяемых ионов) и селективностью (способностью реагировать на изменение концентрации только одного вида ионов и не изменять свой потенциал при изменении концентрации других ионов). Например, существуют электроды для определения концентрации ионов водорода (рН среды) – *водородные, стеклянные, хингидронные* и др.

Второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов (индифферентный электрод), называется *электродом сравнения*. Он должен обладать устойчивым во времени потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. Чаще всего в качестве электродов сравнения применяют хлорсеребряный и каломельный электроды.

ЭДС такого гальванического элемента зависит от содержания определяемых ионов.

Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где E – электродвижущая сила; φ_1 и φ_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи, В.

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Поэтому комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, потенциал которого принят равным нулю при всех значениях температур, находят *стандартный потенциал* данного электрода, который будет равен ЭДС цепи. Стандартные потенциалы применяемых электродов можно найти в справочных таблицах.

Потенциал электрода φ связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, **уравнением Нернста**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}},$$

где φ^0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Если перейти от \ln к \lg , то при $T = 298\text{K}$ (25°C) уравнение Нернста запишется так

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}.$$

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $\gamma \approx 1$, то активность a можно заменить на концентрацию C .

Существует достаточно много различных индикаторных электродов и электродов сравнения.

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые *электронообменные* (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют *мембранными*, или *ионообменными*, их называют также *ионоселективными*.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются *необратимыми*. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или

расплав электролита Zn^{2+}/Zn ; Cu^{2+}/Cu и т. д.

Для определения стандартных электродных потенциалов электродов используют газовый электрод I рода – *стандартный водородный электрод* – $H^+/H_2, Pt$. Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg[H^+] = -0,059 \text{ рН.}$$

Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор HCl, активность которого равна 1, снизу подается газ водород под давлением ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$):



Уравнение Нернста для условий, отличных от стандартных, имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \Rightarrow \varphi = -K \cdot \text{рН.}$$

Стандартный водородный электрод неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом и хлорсеребряным.

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимым соединением этого металла, и опущенной в раствор электролита содержащего одноименный анион $OH^-/Cu(OH)_2, Cu$. Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают электроды II рода – хлорсеребряный электрод и насыщенный каломельный электрод.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем малорастворимой соли $AgCl$ и погруженную в раствор электролита, содержащего одноименный анион Cl^- (рис. 5.1, б).

Запишем схему, отображающую строение х.с.э., и протекающую на нем электродную реакцию:

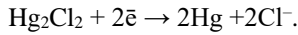


Уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}.$$

Потенциал хлорсеребряного электрода определяется активностью (концентрацией) ионов хлора в растворе. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода равен +0,222 В. При концентрации КСl 0,1 моль-экв/л он равен +0,29 В, а при 1,0 н – 0,24 В.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 (рис. 5.1, в). Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, характеризуется полуреакцией



Так же, как и в случае х.с.э., потенциал каломельного электрода зависит от концентрации Cl^- -ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора КСl, потенциал электрода равен +0,244 В. Для 1 моль-экв/л раствора КСl $E = 0,280$ В; для 0,1 – 0,334 В.

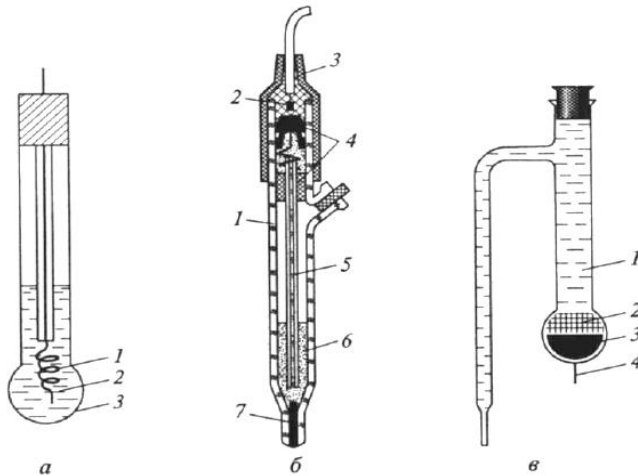


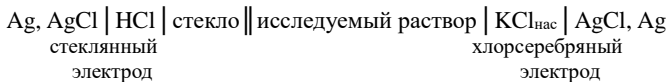
Рис. 5.1. Электроды: а – стеклянный электрод: 1 – Ag, AgCl, 2 – раствор HCl; 3 – стеклянная мембрана; б – хлорсеребряный электрод: 1 – корпус, 2 – контактный электрод, 3 – колпак, 4 – резиновые пробки, 5 – электролитический ключ, 6 – насыщенный раствор КСl, 7 – контакт (асбестовая нить); в – каломельный электрод: 1 – агар-агар с КСl, 2 – паста из Hg, Hg_2Cl_2 , КСl, 3 – ртуть, 4 – платиновый контакт

В последнее время широко применяют ионселективные электроды – с высокой селективностью по отношению к отдельным видам ионов. *Ионселективные электроды* – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной. Например, кальцийселективный электрод можно использовать для контроля за изменением ионов кальция в цементной смеси и строить кривые схватывания.

Среди ионселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод (рис. 5.1, а).

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения.

Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды между стеклом и раствором. В результате такого распределения ионов водорода возникает разность потенциалов, значение которой зависит от рН раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения рН. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Толщина

стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра, поэтому, категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, что может вывести из строя чувствительный элемент.

Чтобы получить равновесное значение ЭДС элемента, нужно проводить измерение так, чтобы в цепи практически отсутствовал ток. Если использовать обычный вольтметр, то через элемент потечет ток I , а следовательно, возникнет скачок потенциала IR (где R – сопротивление элемента), на величину которого изменится ЭДС, создаваемая элементом. Прохождение тока вызовет также изменение концентраций у электродов, и эта электродная поляризация приведет к изменению ЭДС.

Равновесная ЭДС может быть измерена с помощью потенциометра.

Прибор, измеряющий ЭДС (иономер), может преобразовывать сигнал и на табло показывать значение рН, концентрации определяемых ионов и др.

Различают два вида потенциометрических измерений:

1. Прямая потенциометрия (ионометрия) – по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода, применения уравнение Нернста, находят активность или концентрацию определяемого вещества. В прямой потенциометрии используют метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – рН-метрия.

2. Потенциометрическое титрование – основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Конечную точку титрования определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Результаты титрования представляют в виде графика зависимости $E = f(V_{\text{титранта}})$ (рис. 5.2) или для нахождения ТЭ строят дифференциальную кривую (рис. 5.3)

Например, титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом, определение хлорида – с хлорсеребряным и т. д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Потенциометрическое титрование можно вести в присутствии других ионов, мешающих определению потенциала при прямой потенциометрии. Для этого подбирают титрант, который взаимодействует химически только с определяемым веществом и не

реагирует с другими соединениями в анализируемой системе.

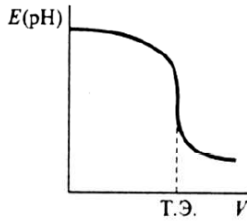


Рис. 5.2. Кривая потенциометрического титрования

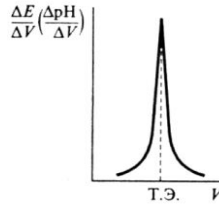


Рис. 5.3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Кислотно-основное титрование. В качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка.

Комплексонометрическое титрование. Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода – электрод соответствующего металла (титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым и т.д.) или подходящего ионоселективного электрода.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $pC - V_{\text{титранта}}$ или $E - V_{\text{титранта}}$, где C – концентрация участника реакции. Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к C . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего

платины.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. В качестве последних используют различные рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Основными *достоинствами* потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы.

Потенциометрические методы успешно применяют в анализе мутных и окрашенных растворов, вязких пастах, при этом исключая операции фильтрации и перегонки, в анализе растворов на основе смешанных и неводных растворителей. Этим методом можно определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения.

Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2-10%, при проведении потенциометрического титрования – 0,5-1,0%. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10 до 10^{-5} ÷ 10^{-7} М определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

К *недостаткам* потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия – это группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр – потенциал индикаторного электрода – меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод. Эти методы анализа основаны на расшифровке *поляризационных кривых (вольтамперограмм)*, получаемых в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливаемых или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторе), а также о характере электродного процесса.

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода резко отличающиеся размерами поверхности: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (микроэлектрод) и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутный капающий, то метод анализа называется *полярографическим*. Электродом сравнения служит каломельный, либо хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизера.

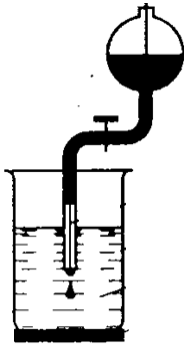


Рис. 5.4.
Схема ртутного
капающего
электрода

Ртутный капающий электрод представляет собой капилляр, из которого медленно истекает по каплям ртуть (один электрод) (рис. 5.4). На дне ячейки находится слой ртути с большой поверхностью (второй электрод), обычно служащий анодом. Восстановление определяемых ионов происходит на капле ртути. Со временем капля отрывается и падает на дно сосуда. Появляется новая капля с чистой поверхностью, что создает требуемые условия для анализа.

Потенциал ртутного катода, на котором протекает обратимый процесс



выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} C_M \gamma_M}{C_a \gamma_a},$$

C_a – концентрация амальгамы; γ_a – ее коэффициент активности.

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подается напряжение. Так как поверхности электродов различны, то на большом электроде плотность тока будет ничтожно мала, т.е. потенциал его практически будет постоянным. На микроэлектроде плотность тока будет значительной. По мере увеличения напряжения увеличится сила тока между электродами, а, следовательно, плотность тока на микроэлектроде. Сила тока возрастает до тех пор, пока не будет достигнута величина разности потенциалов, достаточная для разложения электролита – потенциала разложения.

Вольтамперная кривая (полярографическая волна). Поскольку в вольтамперметрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатода. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I=f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Общий вид полярограммы, полученной при восстановлении 0,001М Cd^{2+} в 0,1М KNO_3 , представлен на рис. 5.5.

При низких значениях потенциала, величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество Cd^{2+} (называемое деполаризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает. Это так называемый фарадеевский или *предельный ток*. Постепенное по-

вышение напряжения, а следовательно, и силы тока, приводит к такому моменту, когда количество восстанавливающихся ионов Cd^{2+} будет равно количеству ионов, поступающих к микроэлектроду за счет диффузии из объема раствора, т.е. ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным. Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют *предельным диффузионным* (I_d), он равен разности между предельным и остаточным током (рис. 5.5).

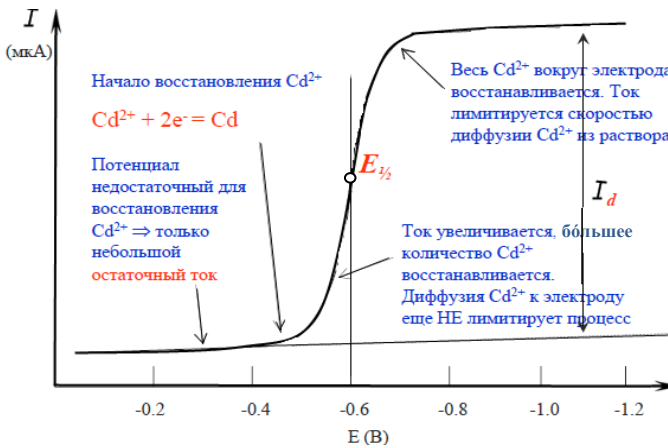


Рис. 5.5. Вольтамперная кривая восстановления $0,001\text{M Cd}^{2+}$ в $0,1\text{M KNO}_3$

Потенциал в точке $E_{1/2}$ называется *потенциалом полувольты*, он равен $1/2$ диффузионного тока.

Назначение и выбор индифферентного электролита (фона).

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счет диффузии, но и за счет электростатических сил притяжения, за счет возникновения, так называемого миграционного тока, т.е. $I_{\text{пред}} = I_{\text{дифф}} + I_{\text{мигр}}$.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электрода и понизить сопротивление в ячейке, измерение проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора

может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом.

Фоновый электролит содержит катионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый катион. Чаще всего это соли аммония, натрия, калия, кальция, лития; их $E_{1/2} = -2,3 \div -2,5$ В. Концентрация фона должна быть в 100-1000 раз больше концентрации определяемого иона.

Катионы фона движутся к электроду, но не разряжаются при данном потенциале (восстановления иона). Они остаются у поверхности электрода, образуя двойной электрический слой. Электрическое поле индикаторного электрода экранируется ионами фона, и поэтому ионы анализируемого вещества не притягиваются электродом, а движутся к нему вследствие диффузии. Индифферентный электролит также увеличивает электропроводность раствора. Его подбирают опытным путем.

Искажение вольтамперной кривой возможно за счет возникновения максимумов, обусловленных гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание). Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д.

Вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N_2 , H_2 , CO_2 , инертные газы или добавляют Na_2SO_3 в щелочной среде.

Качественный и количественный анализ. Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию:

1. Потенциал полувольтны $E_{1/2}$ является *качественной характеристикой* деполяризатора. Он характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полувольтны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и рН анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексообразователей, температуры.

Величина потенциала полувольтны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 5.1 приведены в качестве примера значения потенциала полувольтны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из

таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливающихся веществ, причем разность между значениями их потенциалов полуволны составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 5.6), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

2. Предельный диффузионный ток I_d или высота полярографической волны h является *количественной характеристикой*. Согласно уравнению Ильковича I_d линейно связан с концентрацией деполаризатора в объеме раствора

$$I_d = 605 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} C_m,$$

где z – заряд иона; D – коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, г·с⁻¹; τ – время образования капли (период капания), с; C_m – молярная концентрация, моль/дм³.

Таблица 5.1

Значения потенциала полуволны $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно насыщенного каломельного электрода)

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$	-0,70	1М H ₂ SO ₄ + 0,01 % желатина
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,60	0,1М HCl
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-1,03	1М KSCN
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	-0,38	1М Na ₂ C ₄ H O ₆ (pH = 12).
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-1,37	1М HClO ₄ (pH = 0-2).
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,54	0,5М NH ₃ + 0,5М NH ₄ Cl
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-1,06	1 М NH ₃ + 0,2 М NH ₄ Cl + 0,005 % желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-1,02	1М KCl

Коэффициент диффузии определяется с помощью стандартных растворов, т.е. при $m, \tau = \text{const}$, а следовательно и $D = \text{const}$.

Тогда уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = k \cdot C_m.$$

В настоящее время вольтамперометрия нашла широкое применение в биохимии, исследовании и анализе полимеров, определении примесей в чистых материалах. Использование неводных и смешанных растворов расширило возможности этого метода особенно при анализе и исследовании органических веществ и полимеров, малорастворимых в воде.

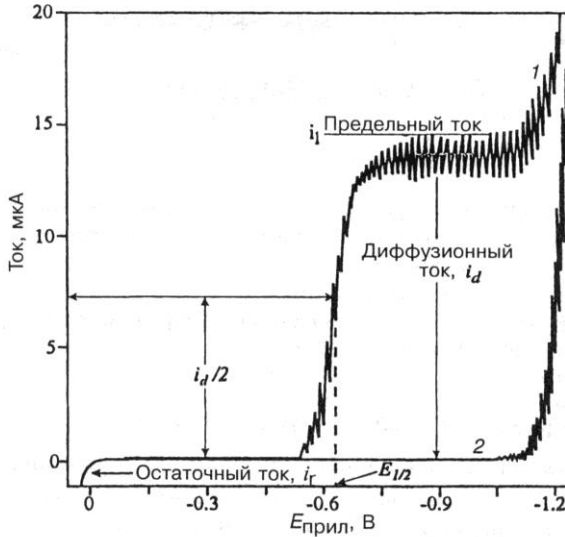


Рис. 5.6. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца: I – ток, E – приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

Новые варианты полярографии – осциллографические, переменнотокковые позволили снизить предел обнаружения до 10^{-8} моль/дм³ при ошибке 1-3 %, а амальгамная полярография – с накоплением до 10^{-9} моль/дм³.

Основные преимущества метода:

- экспрессность (3-5 мин.);
- низкий предел обнаружения 10^{-5} – 10^{-6} моль/дм³ (в некоторых случаях до 10^{-9} моль/дм³), поэтому ее применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах;
- достаточная точность ≈ 3 %;
- возможность одновременного определения нескольких компонентов без их предварительного разделения;
- возможность автоматизации. Применение современной

электронной аппаратуры позволяет использовать этот метод для автоматического контроля производственных процессов.

Различают два вида вольтамперометрических методов:

1. Прямая вольтамперометрия. Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом, его переводят в раствор, создают определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют. Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих методов (во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора; условия полярографирования стандартных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми):

– *метод стандартов* – полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{\text{ст}}$ – высота волны на полярограммах этих растворов.

– *метод градуировочного графика* регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $h - C$, по которому для найденного значения h_x определяют C_x .

– *метод добавок* может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $h - C$. Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_x , концентрация которого C_x . На полярограмме измеряют высоту волны h_x . Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{\text{ст}}$ стандартного раствора такой концентрации, чтобы $V_x \gg V_{\text{ст}}$ и $C_x < C_{\text{ст}}$. Измеряют по вольтамперной кривой высоту волны h . Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора. Если выбирать $V_x = 9$ мл, $V_{\text{ст}} = 1$ мл тогда упрощенная формула имеет вид:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{10 \cdot \frac{h_x}{h_{\text{ст}}} - 9}.$$

2. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объем титранта находят точку эквивалентности (рис. 5.7). Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а, следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

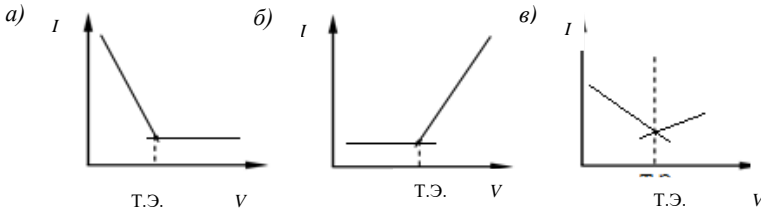


Рис. 5.7. Виды кривых амперометрического титрования:
a – электроактивно определяемое вещество; *б* – электроактивен титрант;
в – электроактивны определяемое вещество и титрант

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость

результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам, для того чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

Кондуктометрия

Основатель этого метода – немецкий физик Кольрауш, который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – *релаксационный эффект* – и со стороны противоположно заряженных ионов – *электрофоретический эффект*. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. То есть *электропроводность* (W) – это величина обратная сопротивлению (R):

$$W = \frac{1}{R}, \text{ [Ом}^{-1}\text{= См (сименс)]}.$$

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \cdot \frac{S \cdot C \cdot U}{L},$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; C – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = \text{const}$ получим:

$$W = K \cdot C \cdot U.$$

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Различают удельную (κ , капша) и эквивалентную электропроводность (λ , лямда).

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность: См·см⁻¹.

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \kappa \cdot \frac{S}{L},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность раствора электролита с концентрацией 1 моль-экв/л, измеренная при расстоянии $L = 1$ см. Размерность: См·см²/(моль-экв).

Зависимость κ и λ выражается уравнением

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C_n},$$

где C_n – нормальная концентрация, моль-экв/л.

В соответствии с законом независимого движения ионов *Кольрауша* эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении λ_∞ равна сумме подвижностей ионов λ_+ и λ_- . подвижность иона равна произведению абсолютной скорости его движения на число Фарадея (96500 Кл).

Для сильных электролитов зависимость проводимости от концентрации выражается уравнением *Кольрауша*

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C},$$

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где A – коэффициент, зависящий от природы растворителя.

Уменьшение эквивалентной электропроводности по сравнению с предельным значением объясняется эффектами электрофоретического и релаксационного торможения. Оба эффекта связаны с существованием вокруг иона ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов. Электрофоретический эффект вызывается тем, что центральный ион под действием электрического поля движется в одном направлении, а ионная атмосфера в противоположном

направлении, что тормозит движение центрального иона. Релаксационное торможение обусловлено процессами разрушения и формирования ионной атмосферы при движении иона.

Преимущества метода: простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования полученных данных в автоматизированных схемах контроля и управления. Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, доступностью измерительных приборов, достаточной точностью. В методе высокочастотного титрования основным достоинством является возможность анализа любых агрессивных сред.

Недостатком можно назвать то, что нужно строго поддерживать температуру измерений постоянной, иначе будет довольно большая погрешность: изменение температуры на 1°C вызывает изменение электропроводности на 2-3%.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

1. Прямая кондуктометрия – используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию стандартных растворов (с известным содержанием анализируемого электролита) и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую – график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации.

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение постоянной электролитической ячейки (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией (0,002 н):

$$k = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}$$

где κ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl при соответствующей температуре (табл. 5.2); R_{KCl} – сопротивление раствора KCl.

При работе с прибором, позволяющим определять непосредственно значение электропроводности κ , константу ячейки определяют в соответствии с формулой

$$k = \frac{\kappa_{\text{КС1}}}{\kappa'_{\text{КС1}}},$$

где $\kappa'_{\text{КС1}}$ – измеренная на приборе электропроводность раствора КС1 концентрации 0,02 моль-экв/л, $\kappa_{\text{КС1}}$ – удельная электропроводность стандартного раствора КС1 при соответствующей температуре (табл. 5.2).

Затем определяют удельную электропроводность анализируемого раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита с учетом константы ячейки по одной из формул:

$$\kappa = k / R \text{ или } \kappa = k \cdot \kappa',$$

где R – значение сопротивления по показаниям прибора; κ' – значения электропроводности по показаниям прибора.

Таблица 5.2

Зависимость удельной электропроводности от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Смм}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Смм}^{-1}$
16	0,2294	21	0,2553
17	0,2345	22	0,2606
18	0,2397	23	0,2659
19	0,2445	24	0,2712
20	0,2501	25	0,2765

Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных растворов. Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциметрия, рефрактометрия, хроматография.

Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях (> 3 н.) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

2. Кондуктометрическое титрование. Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта (рис. 5.8).

При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 мл) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки (2-5 мл). Для получения надежных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т. д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

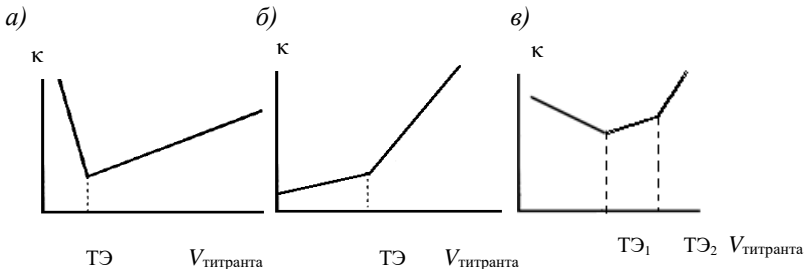


Рис. 5.8. Виды зависимости удельной электрической проводимости от объема прилитого титранта: *a* – кривая титрования сильной кислоты сильным основанием; *б* – кривая титрования слабой кислоты сильным основанием; *в* – кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Достоинством кондуктометрического титрования является возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

Кулонометрия

Высокую чувствительность и точность анализа обеспечивают методы кулонометрии. В основе метода – определение концентрации исследуемого вещества путем регистрации количества электричества, затраченного на электролиз вещества при потенциале электрода, равном потенциалу выделения анализируемого вещества.

Электролиз – это химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде (отрицательно заряженном электроде)

происходит восстановление, а на аноде (положительно заряженном электроде) – окисление.

Методы кулонометрии основаны на законах Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества Q , прошедшего через раствор:

$$m = k \cdot Q.$$

где k – коэффициент пропорциональности, который называют *электрохимическим эквивалентом*.

Второй закон Фарадея: при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества:

$$k = \frac{M}{nF},$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции, т.е. M/n – молярная масса эквивалента вещества; F – число Фарадея, равное 96487 Кл/моль-экв.

В соответствии с объединенным законом Фарадея масса (m , г) и количество электричества (Q , Кл) находятся в зависимости, выраженной уравнением

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Кулонометрический анализ проводится как при контролируемом потенциале рабочего электрода, так и при контролируемом токе прошедшего через электролитическую ячейку. При этом важно, чтобы все электричество тратилось на основной электрохимический процесс, и более точно проводить определение количества электричества (Q).

Важная характеристика – *выход по току*. Это отношение количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея.

Различают кулонометрию при постоянном контролируемом потенциале (потенциостатическая) и при постоянной силе тока (амперостатическая).

При *потенциостатической кулонометрии* используют потенциостаты, поддерживающие заданный потенциал. Количество электричества, израсходованное на протекание реакции, измеряют с помощью кулометров.

В *амперостатической кулонометрии* используют установки с постоянной силой тока. Титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества. По количеству электричества расходуемого на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

$$Q = I \cdot \tau,$$

$$C = \frac{Q}{96500}.$$

Кулонометрические методы анализа делятся на два основных вида: прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

1. Прямая кулонометрия – анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке.

2. Кулонометрическое титрование определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом или в потенциостатическом режиме. В ходе титрования измеряют время и ток электролиза. Процесс образования вещества в кулонометрической ячейке во время электролиза называется генерацией титранта.

При кулонометрическом титровании ТЭ определяют либо визуальным индикаторным, либо инструментальными методами.

Например, при титровании тиосульфата натрия электрогенерированным иодом в кулонометрическую ячейку прибавляют индикатор – крахмал. После достижения ТЭ, когда в растворе оттитрованы все тиосульфат – ионы, первая же порция электрогенерированного иода окрашивает раствор в синий цвет, электролиз завершают. При биамперометрической индикации ТЭ строят кривые титрования, по которым находят ТЭ.

В кулонометрической ячейке рабочим электродом может служить платиновая пластинка или ртуть. Иногда используют золотые, серебряные или графитовые электроды. Вспомогательный электрод изготавливается из тех же материалов. Между ними устанавливается пористая перегородка. В качестве электрода сравнения применяют каломельный или хлорсеребряный электрод.

Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на

электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества. Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96500 Кл электричества.

Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* (k), оно равно молю эквивалента данного вещества, деленному на 96500.

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %, поэтому масса вещества, выделившегося на электроде:

$$m = k \cdot I \cdot \tau \cdot \eta,$$

где m – масса вещества, I – сила тока, А; τ – время, с; k – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом, определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Как выбирают напряжение для проведения электролиза? Это напряжение или разность потенциалов называют *напряжением разложения*. Его определяют по кривой зависимости силы тока (I) от напряжения (E) (рис. 5.9).

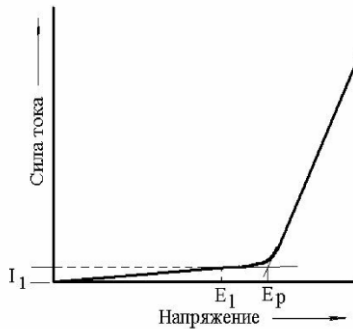


Рис. 5.9. Кривая зависимости $I = f(E)$

По достижении $E_{\text{разл.}}$ кривая резко возрастает. Для увеличения скорости электролиза напряжение тока в цепи всегда поддерживают немного выше $E_{\text{разл.}}$. Это избыточное напряжение называют перенапряжением, необходимым для протекания нежелательных сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности электродов.

Если исследуемый раствор содержит смесь различных компонентов, различающихся величинами $E_{\text{разл.}}$, то их легко разделить, строго регулируя напряжение. При этом в первую очередь выделяется металл с меньшим значением $E_{\text{разл.}}$.

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

1. Наиболее распространенный, применяется при определении макроколичеств вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2. Менее распространенный, применяется при определении микроколичеств вещества – метод внутреннего электролиза. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При использовании электрогравиметрических методов обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свернутый в спираль – анод).

К осадкам, используемым в электрогравиметрии предъявляются следующие требования: определяемый компонент должен выделяться на электроде количественно, получающийся осадок должен быть чистым, мелкозернистым и обладать хорошим сцеплением с поверхностью электрода с тем, чтобы последние операции – промывание, высушивание и взвешивание – не вызвали потери осадка. Для получения таких осадков необходимо: регулировать плотность тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

Преимуществами метода являются:

- простота, достаточная точность и экспрессность метода позволили применить этот метод к анализу цветных металлов и их сплавов;

- метод исключает фильтрование осадка (в гравиметрии – самый длительный и утомительный процесс);
- возможность анализа многокомпонентных смесей, путем подбора электролита или потенциала электрода.

Лабораторная работа № 12

Кондуктометрическое определение содержания растворимых солей в строительных материалах

Цель работы: овладеть методикой электрохимического анализа; определить содержание солей в водных вытяжках мела или в технической воде методом прямой кондуктометрии.

Оборудование и реактивы: прибор для измерения электрической проводимости (кондуктометр «Эксперт – 002», анализатор «Экотест – 01» и т.д.), стакан (100 мл), мерные колбы (6 шт. по 50 мл), пипетка (5 мл), мерная колба (100 мл); исследуемый раствор (готовится по заданию преподавателя), стандартные растворы KCl с концентрацией 0,1 моль-экв/л и 0,02 моль-экв/л.

Сущность анализа. В воде хорошо растворимые соли (электролиты) диссоциируют на ионы, которые находятся в беспорядочном движении. Когда в растворе создается электрическое поле, ионы начинают двигаться в определенном направлении, перенося электрические заряды. Чем больше ионов участвует в переносе зарядов, тем больше электролитическая проводимость раствора (до определенной концентрации солей в растворе). Прямым кондуктометрическим измерением определяется суммарное содержание ионов в водной вытяжке мела или в технической воде.

Ход анализа. Перед началом измерений определите константу кондуктометрической ячейки. Для этого измерьте сопротивление стандартного раствора хлорида калия (0,02 моль-экв/л), константу рассчитайте по формуле:

$$k = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}},$$

где κ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl при соответствующей температуре (табл. 5.3); R_{KCl} – сопротивление раствора KCl.

При работе с прибором, позволяющим определять непосредственно значение электропроводности κ , константу ячейки определите в соответствии с формулой

$$k = \kappa_{\text{KCl}} / \kappa'_{\text{KCl}},$$

где $k'_{\text{КСI}}$ – измеренная на приборе электропроводность раствора КСИ концентрации 0,02 моль-экв/л, $k_{\text{КСI}}$ – удельная электропроводность стандартного раствора КСИ при соответствующей температуре (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Зависимость удельной электропроводности от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$
16	0,2294	21	0,2553
17	0,2345	22	0,2606
18	0,2397	23	0,2659
19	0,2445	24	0,2712
20	0,2501	25	0,2765

Для построения калибровочного графика в мерных колбах вместимостью 50 мл методом разбавления 0,1 моль-экв/л стандартного раствора КСИ приготовьте растворы КСИ с концентрациями 0,01; 0,005, 0,001; 0,0005; 0,0001 моль-экв/л. Так, например, для получения 50 мл раствора 0,01 моль-экв/л отмерьте пипеткой 5 мл исходного раствора КСИ и поместите его в мерную колбу на 50 мл, доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. Растворы с концентрациями 0,01 и 0,005 моль/л получите на основе раствора с концентрацией 0,1 моль/л, а растворы с концентрациями 0,001 и 0,0005 моль/л – из раствора с концентрацией 0,01 моль/л и т.п.

По результатам измерений постройте калибровочный график $R = f(C)$ или $\kappa = f(C)$.

В соответствии с заданием преподавателя возьмите пробу технической воды (водопроводной воды) или приготовьте водную вытяжку суспензии вещества: навеску (2-5 г) поместите в стакан, содержащий 40 мл дистиллированной воды, перемешивайте в течение 10-20 мин, потом отделите твердую фазу фильтрацией или центрифугированием. Фильтрат поместите в колбу объемом 50 мл и доведите дистиллированной водой до метки. Затем измерьте сопротивление или электропроводность полученного исследуемого раствора и рассчитайте удельную электропроводность [$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$] с учетом константы ячейки по одной из формул:

$$\kappa = k / R \text{ или } \kappa = k \cdot \kappa',$$

где R – значение сопротивления по показаниям прибора;
 κ' – значения электропроводности по показаниям прибора.

Постройте калибровочный график (см. работу 3) и по калибровочному графику определите концентрацию исследуемого раствора, рассчитайте эквивалентную электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{эКВ}^{-1}$

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000,$$

где C – концентрация исследуемого раствора, моль-эКВ/л.

Требования к отчету. В отчете укажите название, цель и ход анализа, приведите калибровочный график, удельную и эквивалентную электропроводность исследуемого раствора, концентрацию, расчет содержания растворимых солей в исследуемом веществе.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Приведите классификацию электрохимических методов.
2. Какие явления лежат в основе кондуктометрии?
3. Дайте определение понятиям: а) удельная электрическая проводимость раствора; б) эквивалентная электрическая проводимость раствора. Приведите уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электрические проводимости.
4. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
5. Как влияют на электрическую проводимость растворов следующие факторы: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
6. Что собой представляет электролитическая ячейка? Как определяют постоянную электролитической ячейки? Почему в случае кондуктометрического титрования надобность в постоянной электролитической ячейке отпадает?
7. Назовите области применения, достоинства и недостатки прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.
8. Можно ли для упрощения расчетов при построении кривой кондуктометрического титрования вместо удельной электрической проводимости взять обратную ей величину – сопротивление раствора?
9. Какие реакции можно использовать в кондуктометрическом титровании?
10. Приведите примеры кривых кондуктометрического титрования.
11. Как определяется точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании? Как производится расчет концентрации анализируемого вещества?
12. В чем заключаются особенности высокочастотного кондукто-

метрического титрования?

13. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?

14. Какие методы анализа называют вольтамперометрическими?

15. На чем основаны потенциометрические методы анализа?

16. При титровании 50 мл HCl раствором KOH с концентрацией 2 моль-экв/л были получены результаты:

Объем раствора KOH, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,4
Удельная электропроводность, См·см ⁻¹	3,1	2,6	1,8	1,6	2,4	2,9

Постройте кривую титрования и вычислите нормальность соляной кислоты.

17. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита AgNO₃, находящегося в ячейке с электродами площадью $S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ и расстоянием между ними $l = 10^{-2} \text{ м}$, если сопротивление и концентрация раствора равны соответственно $R = 47 \text{ Ом}$ и $C = 0,05 \text{ моль/л}$.

18. При электролизе в течение некоторого времени $\tau = 10 \text{ мин}$ выделяется $m = 0,365 \text{ г}$ вещества, электрохимический эквивалент которого равен $k = 1,97 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$. Определите силу тока.

19. Определите концентрацию исследуемого раствора, если для стандартного раствора с известной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ значение предельного диффузионного тока равно $I_d = 25 \text{ мкА}$, а для исследуемого $I_x = 50 \text{ мкА}$.

20. Используя уравнение Кольрауша для водного раствора сильно-го электролита с известной концентрацией $C = 0,5 \text{ кмоль-экв/м}^3$, определите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эмпирическая постоянная уравнения $a = 0,508$, эквивалентная электропроводность $\lambda = 9,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль-экв}^{-1}$.

Лабораторная работа № 13 Определение концентрации кислоты методом кулонометрии при постоянном токе

Цель работы: овладеть кулонометрическим методом анализа при постоянном токе; определить концентрацию кислоты методом кулонометрии.

Оборудование и реактивы: источник питания типа «Электролизер», магазин сопротивления МСР-65, миллиамперметр, магнитная

мешалка, секундомер, ячейка (стакан 100 мл), мерный цилиндр (50 мл), пипетка (10 мл), труба с диафрагмой (анодная емкость), угольные электроды (2 шт.); раствор сульфата натрия 0,1-0,2 моль/л, фенолфталеин, исследуемый раствор кислоты.

Сущность анализа. В электрохимической ячейке, заполненной нейтральным водным раствором сульфата натрия, происходит электролиз воды.

Ход анализа. Соберите установку согласно схеме (рис. 5.10) и проведите контрольный опыт. Для этого налейте в стакан 30-40 мл раствора сульфата натрия, заполните сосуд с диафрагмой на 2/3 объема сульфатом натрия. Поставьте стакан на магнитную мешалку. Опустите катод в стакан на 1-1,5 см от дна, анод поместите в трубку с диафрагмой.

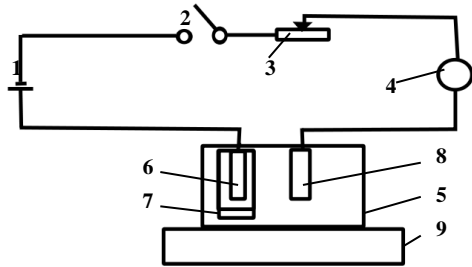


Рис. 5.10. Схема установки для электролиза при постоянной силе тока: 1 – источник тока; 2 – выключатель; 3 – высокоомное сопротивление; 4 – миллиамперметр; 5 – ячейка; 6 – сосуд с диафрагмой; 7, 8 – электроды; 9 – магнитная мешалка

Включите магнитную мешалку, добавьте в стакан 2-3 капли фенолфталеина и включите тумблер, расположенный на панели источника питания. Установите величину тока в пределах 30-60 мА. Если установка собрана верно, то при электролизе окрашивание раствора появляется через несколько секунд после включения источника питания. Убедившись в исправности установки, выключите питание тумблером, вынимаете сосуд с диафрагмой и катод из стакана. Содержимое стакана вылейте. Катод промойте дистиллированной водой.

Далее проведите опыт по определению содержания исследуемой кислоты в пробе. Установку подготовьте к работе, как описано выше. В стакан налейте 30-40 мл раствора сульфата натрия, который служит электролитом, поместите в стакан пробу кислоты и две-три капли фенолфталеина. Включите секундомер одновременно с включением тумблера, отметьте начало электролиза. Электролизер и секундомер выключите, как только в стакане появится малиновая окраска. Время электролиза найдите, вычтя из общего времени время контрольного опыта.

Зная силу тока I (А), и время электролиза τ (с), рассчитайте количество электричества Q (Кл):

$$Q = I \cdot \tau.$$

Отсюда содержание кислоты в пробе C (моль-экв/л), по закону Фарадея:

$$C = \frac{Q}{96500}.$$

Проведите три параллельных опыта и найдите средний результат.

Требования к отчету. Укажите название, цель и ход анализа. Рассчитайте концентрацию кислоты.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Аналитический сигнал.

2. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?

3. В каких случаях при электролизе применяют кулонометр?

4. Объясните принцип работы кулонометра.

5. Какие параметры измеряют при кулонометрическом титровании и как определяют точку эквивалентности?

6. Какие типы реакций применяют при кулонометрическом титровании?

7. Чем отличается кулонометрический метод анализа от электрогравиметрического?

8. Виды кулонометрии. Аппаратура и техника.

9. Приведите схему определения прямой потенциостатической кулонометрии.

10. Какой принцип лежит в основе потенциометрического метода анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.

11. Чем потенциометрическое титрование отличается от обычного титрования?

12. На чем основаны методы кондуктометрического анализа?

13. Какие методы анализа называют вольтамперометрическими? В чем отличие вольтамперометрии от полярографии?

14. Что представляет собой амперометрическое титрование?

15. Качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича.

16. Какое количество электричества расходуется в ходе кулонометрического анализа, если масса вещества равна 0,25 г, а электрохимический эквивалент равен $2 \cdot 10^{-3}$ г/А·с.

17. Пользуясь законом Фарадея, определите электрохимический эквивалент вещества, если химический эквивалент равен 8,97 г/моль-

экв.

18. Чему равна концентрация ионов в массе раствора, если диффузионный ток равен 15 мкА, а коэффициент пропорциональности k_M равен $7,5 \cdot 10^{-6}$.

19. При полярографировании 10 мл раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору 1,5 мл стандартного раствора, содержащего 2 мг/мл никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Используя графический метод, рассчитайте содержание препарата (мг/мл) в анализируемом растворе.

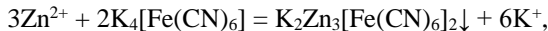
20. В ходе кондуктометрического анализа была определена удельная электропроводность, равная $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Какова концентрация исследуемого раствора, если молярная электропроводность равна $8,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$?

Лабораторная работа № 14 Амперометрическое определение ионов цинка

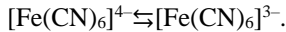
Цель работы: освоить метод амперометрического титрования; определить содержание ионов Zn^{2+} в анализируемом растворе.

Оборудование и реактивы: амперометрическая установка; платиновый микроэлектрод; насыщенный каломельный электрод; мерная колба (50 мл); пипетка (5 мл); мерный цилиндр (50 мл); микробюретка (5 мл); стаканы (50 мл), раствор K_2SO_4 (0,5 моль/л), раствор гексацианоферрата (II) калия (0,03 моль/л), анализируемый раствор ZnSO_4 ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Сущность анализа. При титровании используют реакцию взаимодействия



сопровождающуюся выпадением в осадок продукта взаимодействия. Избыток титранта окисляется на платиновом электроде



Перед титрованием выбирают потенциал электрохимического окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, для чего необходимо зарегистрировать вольт-амперную кривую.

Ход анализа. Очистите поверхность платинового электрода погружением его в водный раствор HNO_3 (1:1), затем несколько раз рабочую поверхность электрода промойте дистиллированной водой. Введите в электролизер 1 мл раствора титранта, добавьте 30 мл фонового элек-

тролита, замкните цепь и, постепенно изменяя внешнюю ЭДС в интервале $0 \div 2$ В, через каждые 0,2 В регистрируйте показания микроамперметра. Постройте функциональную зависимость $I = f(E)$ и выберите значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $K_4[Fe(CN)_6]$.

Анализируемый исходный раствор $ZnSO_4$ (1-10 мл) поместите в мерную колбу на 50 мл, раствор доведите дистиллированной водой до метки, перемешайте. В электролизер пипеткой внесите 5 мл этого раствора, 30 мл раствора фонового электролита, погрузите электроды, установите потенциал, соответствующий предельному току окисления титранта. Микробюретку заполните титрантом – раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ и титруйте исследуемый раствор, прибавляя $K_4[Fe(CN)_6]$ по 0,1 мл, регистрируя показания микроамперметра. Титрование повторите несколько раз.

По результатам титрования постройте кривую в координатах $I = f(V_{K_4[Fe(CN)_6]})$. По излому на этой кривой определите объем раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, соответствующий точке эквивалентности, и рассчитайте содержание Zn, г:

$$m_A = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_f}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_A},$$

где m_A – масса определяемого вещества в исходном растворе, г; C_T , V_T – концентрация (моль-экв/л) и объем титранта, мл; M_f – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль-экв; V_K – объем колбы, 50 мл; V_A – объем раствора определяемого вещества, помещенного в электролизер, 5 мл.

Требования к отчету. Укажите название, цель и ход анализа, приведите график зависимости $I = f(E)$ и значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $K_4[Fe(CN)_6]$, кривую титрования в координатах $I = f(V_{K_4[Fe(CN)_6]})$, расчет содержания цинка в растворе.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Классификация электрохимических методов анализа. Что является аналитическим сигналом в каждом из методов?
2. Какие методы анализа называют вольтамперметрическими? В чем отличие вольтамперметрии от полярографии?

3. Что называют потенциалом полуволны в полярографии? Что представляет собой предельный диффузионный ток?
4. Какова роль фонового электролита в полярографии? Какие электроды используют в полярографии и почему?
5. Что представляет собой амперометрическое титрование?
6. Какие типы реакций можно использовать при амперометрическом титровании и почему?
7. От чего зависит вид кривых при амперометрическом титровании? Приведите примеры.
8. На чем основаны методы потенциометрического анализа?
9. Что представляет собой потенциометрическое титрование, на какие виды делят потенциометрическое титрование?
10. Какие электроды в потенциометрии называются индикаторными, какие электродами сравнения?
11. Какие электроды и почему следует применять для определения значений pH среды?
12. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?
13. Какие параметры измеряют при кулонометрическом титровании и как определяют точку эквивалентности?
14. Напишите и проанализируйте уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, применяемого в потенциометрии.
15. На чем основаны методы кондуктометрического анализа?
16. Постройте кривую потенциометрического титрования в координатах $\varphi - V$. Рассчитать концентрацию CaCl_2 в растворе (г/л), если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,0500 моль-экв/л получили:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
φ , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

17. Определите величину предельного тока меди, если концентрация вещества равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, масса ртути, вытекающая из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли $\tau = 4$ с.

18. Определите константу диссоциации 0,0218 моль-экв/л раствора NH_4OH , если удельная электропроводность раствора равна $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ равна $281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

19. Определите время образования одной капли ртути, если масса

ртути, равна 3 мг/с, коэффициент диффузии ионов двухвалентного металла равен $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, предельный ток металла $I_d = 30 \text{ мкА}$, концентрация ионов металла $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

20. Определите электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в процессе электролиза за 3,5 минуты выделилось 0,2752 г металла при силе тока 3 А.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте удельную κ и эквивалентную λ электропроводности раствора KCl с концентрацией 1 моль/л, если сопротивление ячейки $R = 7,35 \text{ Ом}$. Площадь электродов $S = 2 \text{ см}^2$, расстояние между ними $l = 15 \text{ мм}$.

Решение. Определяем электропроводность раствора KCl

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{7,35} = 0,136 \text{ Ом}^{-1}.$$

Определяем удельную электропроводность раствора

$$W = \frac{\kappa \cdot S}{l};$$

$$\kappa = \frac{W \cdot l}{S} = \frac{0,136 \cdot 1,5}{2} = 0,102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 0,102}{1} = 102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$$

Ответ: $\kappa_{\text{KCl}} = 0,102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\lambda_{\text{KCl}} = 102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Задача 2. Сколько вещества выделится при электролизе соли серебра в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 А, а электрохимический эквивалент равен 4,025 г/А·ч?

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = I \cdot \tau = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

При прохождении 1 А·ч выделяется 4,025 г вещества, при прохождении 0,625 А·ч выделится

$$m = k \cdot Q = 0,625 \cdot 4,025 = 2,52 \text{ г}$$

Ответ: $m = 2,52$ г.

Задача 3. Определите величину предельного диффузионного тока цинка, если концентрация вещества равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² · с⁻¹, масса ртути, вытекающей из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли 4 с.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение Ильковича

$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_M,$$

где I_d – диффузионный ток; C_M – концентрация иона; z – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, мг; t – время образования капли (период капания).

Получаем:

$$I_d = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} = 25,4 \text{ мкА.}$$

Ответ: $I_d = 25,4$ мкА.

Задача 4. Рассчитайте содержание вещества (мг/мл) в анализируемом растворе, если при полярографировании 10,0 мл получена волна высотой 38 мм. После добавления к анализируемому раствору 1,50 мл стандартного раствора, содержащего 2,00 мг/мл этого же вещества, волна увеличилась до 80,5 мм.

Решение. Высота волны в анализируемом растворе h_x в соответствии с уравнением Ильковича равна:

$$h_x = kC_x,$$

а после добавки стандартного раствора (h_{x+a}):

$$h_{x+a} = kC_{x+a},$$

Если первое уравнение разделить на второе, то получим:

$$\frac{h_x}{h_{x+a}} = \frac{kC_x}{kC_{x+a}}, \quad \text{где} \quad C_{x+a} = \frac{C_x V_x + C_a V_a}{V_x + V_a},$$

Решая уравнение относительно C_x , и подставив значения величин из условия задачи:

$$C_x = \frac{C_a V_a}{\frac{h_{x+a}}{h_x} (V_x + V_a) - V_x} = \frac{2,00 \cdot 1,5}{\frac{80,5}{38,0} (10,0 + 1,50) - 10,0} = 0,208 \text{ мг/мл.}$$

Ответ: $C_x = 0,208$ мг/мл.

Задача 5. Потенциал металлического кадмиевого электрода в анализируемом растворе соли кадмия при 250°C равен -470 мВ, а в стандартном $0,025$ М растворе сульфата кадмия -450 мВ. Рассчитать концентрацию кадмия в анализируемом растворе.

Решение. Потенциал кадмиевого электрода в анализируемом растворе (E_x) в соответствии с уравнением Нернста равен:

$$E_x = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_x = E^\circ + 0,0295 \lg C_x,$$

а в стандартном растворе ($E_{\text{ст}}$):

$$E_{\text{ст}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{ст}} = E^\circ + 0,0295 \lg C_{\text{ст}},$$

Если из первого уравнения вычесть второе, получим:

$$E_x - E_{\text{ст}} = 0,0295 \lg \frac{C_x}{C_{\text{ст}}},$$

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = 10^{\frac{E_x - E_{\text{ст}}}{0,0295}},$$

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot 10^{\frac{E_x - E_{\text{ст}}}{0,0295}} = 0,025 \cdot 10^{\frac{-0,470 - (-0,450)}{0,0295}} = 0,00525 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_x = 0,00525$ моль/л

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КОЛЛОКВИУМАМ

Коллоквиум 1. Спектроскопические (оптические) методы анализа

1. Спектр и его характеристики. Энергетические диаграммы. Взаимодействия вещества с электромагнитным излучением (ЭМИ).
2. Диапазоны ЭМИ и их характеристика. Оптическая область спектра.
3. Спектроскопия, методы спектроскопии, атомные и молекулярные

- спектры.
4. Оптическая спектроскопия. Основные законы светопоглощения.
 5. Основные приемы количественного анализа, используемые в спектроскопии.
 6. Спектрофотометрия. Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярный коэффициент поглощения. Отклонения от закона БЛБ.
 7. Аппаратура и техника выполнения спектрометрического анализа. Качественный и количественный анализ. Достоинства и недостатки.
 8. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. Законы рассеивания света.
 9. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС). Стадии анализа, термическая подготовка пробы. Закон БЛБ в ААС.
 10. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС). Уравнение Ломакина-Шайбе. Источники возбуждения в АЭС
 11. Эмиссионная фотометрия пламени. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
 12. Люминесцентный метод. Типы и виды люминесценции.
 13. Люминофоры. Блок-схема спектрофлуориметра.
 14. Качественный и количественный люминесцентный анализ. Флуориметрия и фосфориметрия. Достоинства и недостатки.
 15. ИК-спектроскопия. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
 16. ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ.
 17. ИК-спектры, принципы их расшифровки. Достоинства и недостатки ИК-спектроскопии.
 18. ЯМР- спектроскопия. Теоретические основы метода ЯМР.
 19. Устройство спектрометра. Достоинства и недостатки ЯМР-спектроскопии.
 20. Основные характеристики и принципы расшифровки спектров ПМР.

Задачи к коллоквиуму для самостоятельного решения

1. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,001000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).
2. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалицило-

вой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили ряд рабочих градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили

$V, \text{мл}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию ионов Fe^{3+} , если оптическая плотность исследуемого раствора 0,44.

- Свет проходит через кювету толщиной 10 мм, содержащую 0,05 моль/л раствора бензола. Интенсивность света уменьшается на 16% от её начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
- Определите концентрацию меди в растворе (мг/дм^3), если при прохождении светового потока через его слой в 5 см, оптическая плотность составила 0,025 ($\epsilon = 31600$).
- Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.
- Определите процент пропускания 0,002 М комплексного соединения при толщине поглощаемого слоя 5 мм и $\epsilon = 1000$.
- Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^3$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1 \text{ см}$).
- Оптическая плотность раствора вещества в кювете с $l = 3 \text{ см}$ равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм^3 этого же вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 5 \text{ см}$. Определите концентрацию раствора (мг/дм^3).
- Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 см^3 раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 103$.
- При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана $0,45 \text{ мкг/см}^3$ световой поток ослабляется в 1,72 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.
- Определите концентрацию рутина (витамин Р) (моль/л и мг/дм^3), если оптическая плотность анализируемого раствора $A = 0,780$, а оптическая плотность стандартного раствора $A_{\text{ст}} = 0,550$ при длине волны 258 нм ($M_{\text{рутин}} = 610 \text{ г/моль}$), $C_{\text{ст}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

12. Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 30 мм его раствора с концентрацией $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л интенсивность света была ослаблена в 2 раза.
13. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм³), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
14. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/л и мг/дм³), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l=2$ см составляет 0,430, а молярный коэффициент поглощения 423,3.
15. Определите концентрацию раствора (мг/л) анализируемого вещества, если его оптическая плотность в кювете с $l = 10$ мм равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/л этого вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 50$ мм.
16. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/см³. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у.е.
17. Вычислите молярный коэффициент поглощения раствора сульфата меди (II), содержащего 9,6 мг/дм³ Cu^{2+} , если его оптическая плотность в кювете толщиной 2 см равна 0,127.
18. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм³), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
19. Определите содержание меди (%) в образце, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³. Оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной слоя 3 см составила 0,675, а $\epsilon=4,5 \cdot 10^4$.
20. Интенсивность света с длиной волны 256 нм прошедшего через кювету толщиной 1 см, содержащую 0,05 моль/л раствора бензола уменьшается на 16% от ее начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
21. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если при фотометрировании растворов получили оптические плотности

$$A_x = 0,27; A_{x+a} = 0,52.$$

22. Напряженность поля H_0 равна $19,0 \cdot 10^{-4}$ Т. Чему равна частота электромагнитного излучения в ЯМР, если коэффициент пропорциональности, характеризующий ядро, равен $8,4 \cdot 10^{10}$ А·с/кг?
23. Чему равно расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, если химический сдвиг равен 6,8, а частота радиочастотного источника 55 МГц?
24. Чему равно число полос в спектре ЯМР ядра A вследствие взаимодействия с двумя соседними ядрами атомов B , если его спин равен $\frac{1}{2}$?
25. На спектрах ЭПР для образца и эталона величина площади под кривыми равна соответственно 33 и 51(у.е.). Чему равна концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце, если концентрация их в эталоне равна 0,01 моль/л?

Коллоквиум 2. Электрохимические и хроматографические методы анализа

1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Аналитический сигнал.
2. Потенциометрия. Уравнение Нернста. Схема потенциометрической установки. Виды электродов.
3. Теоретические основы потенциометрического анализа. Виды потенциометрии. Потенциометрическое титрование.
4. Вольтамперометрия. Виды вольтамперометрии. Амперометрическое титрование.
5. Принципы полярографии. Общий вид полярограммы. Полярографическая волна.
6. Качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича.
7. Основы кулонометрии. Законы Фарадея.
8. Виды кулонометрии. Аппаратура и техника выполнения анализа.
9. Кондуктометрический анализ, виды кондуктометрии.
10. Кондуктометрическое титрование, виды кривых кондуктометрического титрования.
11. Теоретические основы хроматографических методов анализа. Классификация хроматографических методов анализа.
12. Элюентная, фронтальная и вытеснительная хроматография: кривые выхода веществ при анализе.

13. Газовая хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии.
14. Жидкостная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной.
15. Ионообменная хроматография, классификация ионитов, схема ионного хроматографа.
16. Распределительная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии.
17. Адсорбционная хроматография. Виды адсорбционной хроматографии.
18. Хроматограммы, основные характеристики.
19. Качественный и количественный анализ в колоночной хроматографии.
20. Плоскостная хроматография, её виды. Тонкослойная и бумажная хроматография. Хроматографическая подвижность.

Задачи к коллоквиуму для самостоятельного решения

1. При титровании 50 см^3 HCl раствором KOH с концентрацией 2 моль-экв/л были получены результаты:

Объем раствора KOH , мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,4
Удельная электропроводность, См см^{-1}	3,1	2,6	1,8	1,6	2,4	2,9

Постройте кривую титрования и вычислите нормальность соляной кислоты.

2. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита AgNO_3 , находящегося в ячейке с электродами площадью $S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ и расстоянием между ними $l = 10^{-2} \text{ м}$, если сопротивление и концентрация раствора равны соответственно $R = 47 \text{ Ом}$ и $C = 0,05 \text{ моль/л}$.
3. При электролизе в течение некоторого времени $\tau = 10 \text{ мин}$ выделяется $m = 0,365 \text{ г}$ вещества, электрохимический эквивалент которого равен $k = 1,97 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$. Определите силу тока.
4. Определите концентрацию исследуемого раствора, если для стандартного раствора с известной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ значение предельного диффузионного тока равно $I_d = 25 \text{ мкА}$, а для исследуемого $I_x = 50 \text{ мкА}$.
5. Определите время образования одной капли ртути, если масса рту-

- ти, равна 3 мг/с, коэффициент диффузии ионов двухвалентного металла равен $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, предельный ток металла $I_d = 30 \text{ мкА}$, концентрация ионов металла $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.
6. Используя уравнение Кольрауша для водного раствора сильного электролита с известной концентрацией $C = 0,5 \text{ кмоль-экв/м}^3$, определите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эмпирическая постоянная уравнения $a = 0,508$, эквивалентная электропроводность равна $\lambda = 9,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль-экв}^{-1}$.
 7. Какое количество электричества расходуется в ходе кулонометрического анализа, если масса вещества равна 0,25 г, а электрохимический эквивалент равен $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/А} \cdot \text{с}$.
 8. Пользуясь законом Фарадея, определите электрохимический эквивалент вещества, если химический эквивалент равен 8,97 г/моль-экв.
 9. Чему равна концентрация ионов в массе раствора, если диффузионный ток равен 15 мкА, а коэффициент пропорциональности k_M равен $7,5 \cdot 10^{-6}$.
 10. При полярографировании $10,0 \text{ см}^3$ раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору $1,50 \text{ см}^3$ стандартного раствора, содержащего $2,00 \text{ мг/см}^3$ никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Рассчитать содержание препарата (мг/см^3) в анализируемом растворе.
 11. В ходе кондуктометрического анализа была определена удельная электропроводность, равная $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Какова концентрация исследуемого раствора, если молярная электропроводность равна $8,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$?
 12. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $\varphi - V$. Рассчитайте концентрацию CaCl_2 в растворе (г/дм^3), если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,0500 моль-экв/л получили:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}$ мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
φ , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

13. Определите величину предельного тока меди, если концентрация вещества равна $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, коэффициент диффузии $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, масса ртути, вытекающая из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли $\tau = 4 \text{ с}$.
14. Определите константу диссоциации 0,0218 моль-экв/л раствора NH_4OH , если удельная электропроводность раствора равна

$2,04 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_{∞} равна $281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$.

15. Определите электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в процессе электролиза за 3,5 минуты выделилось 0,2752 г металла при силе тока 3 А.
16. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al; б) Cd, Zn; в) Bi, Al?
17. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 54 мм, а смещение фронта растворителя равно 61 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?
18. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 см^3 раствора кальция с концентрацией 0,06 моль-экв/л. В порциях элюата по 50 см^3 получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_i , моль-экв/л	0,018	0,022	0,031	0,043	0,060	0,060

19. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01 см ³	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм ²	14,1	23,6	36,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Затем $0,01 \text{ см}^3$ раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью $18,6 \text{ мм}^2$. Определите массовую долю аминокислоты в анализируемой навеске.

20. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	S, мм ²	k
-----	--------------------	---

Бензол	20,6	0,78
Толуол	22,9	0,79
Этилбензол	30,5	0,82
Кумол	16,7	0,84

21. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола.
22. Скорость потока газа-носителя гелия составляет 30 мл/мин. Определите удерживаемый объем оксида углерода СО на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.
23. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

<i>m</i> , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
<i>h</i> , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта.

24. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 см³. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали раствором с концентрацией 0,1 моль-экв/л тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ ($f_{\text{экв}} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, см ³	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислите динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет $M(1/2 \text{ Cu}^{2+})$.

25. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблем сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии.

Любой производственный процесс на современном производстве начинается с анализа исходных материалов и заканчивается анализом готовой продукции, а контроль оптимального хода самого производственного процесса непосредственно осуществляется с помощью анализа. Поэтому будущим специалистам в области химической технологии необходимо знание основ существующих методов анализа, в том числе и физико-химических методов.

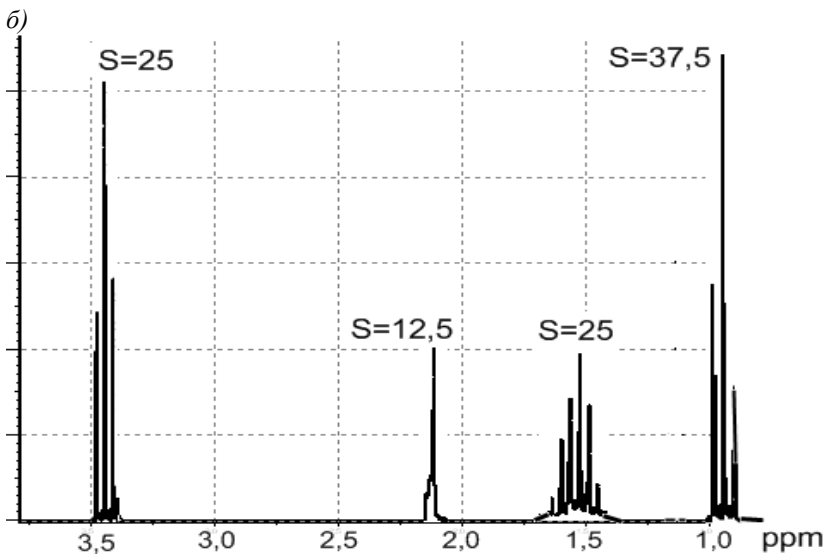
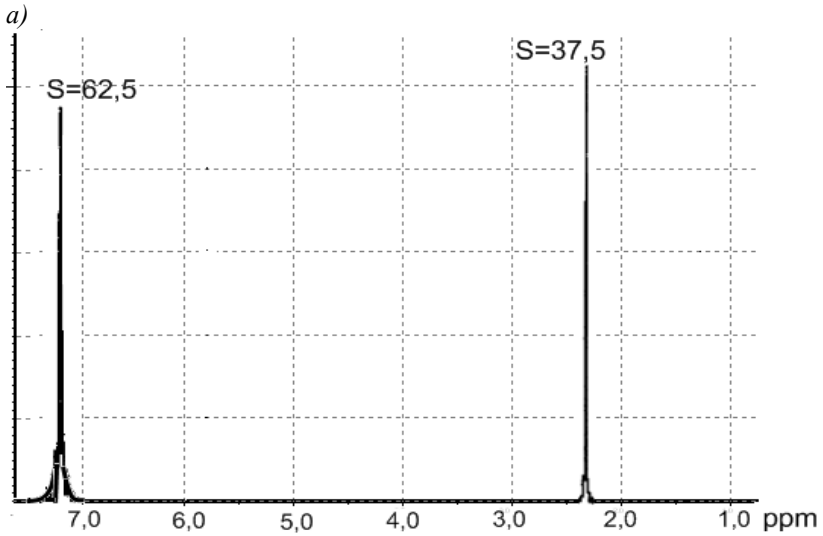
Для изучения теоретических основ физико-химических методов анализа требуются знания, полученные при изучении курсов физики и математики, неорганической, органической, физической и аналитической химии.

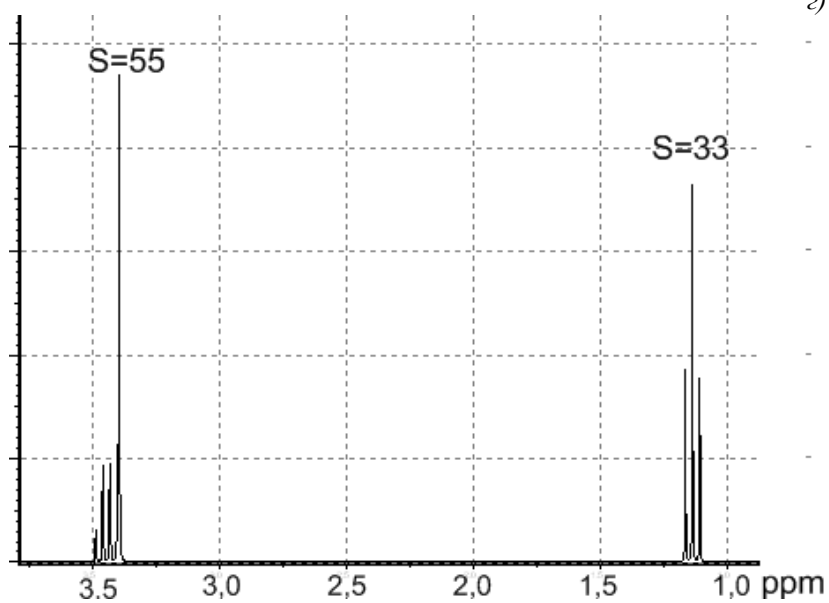
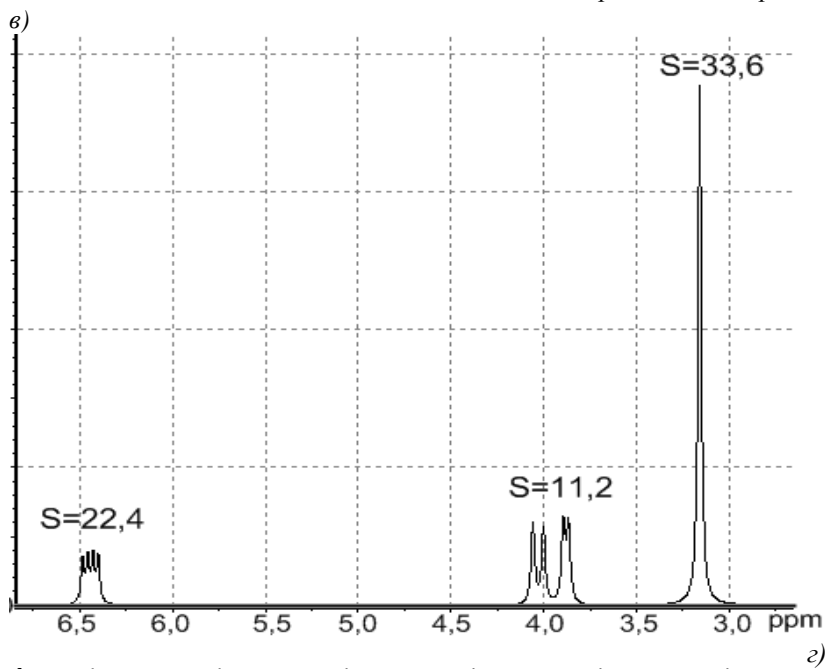
Цель изучения дисциплины – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения производственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

В. Оствальд писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...».

ПРИЛОЖЕНИЯ

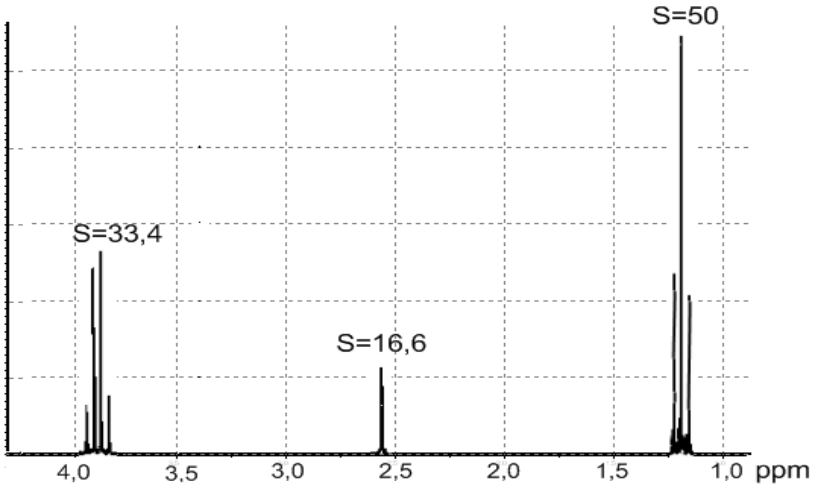
Приложение 1

ПМР-спектры органических веществ для расшифровки
(S – площадь пиков, %)

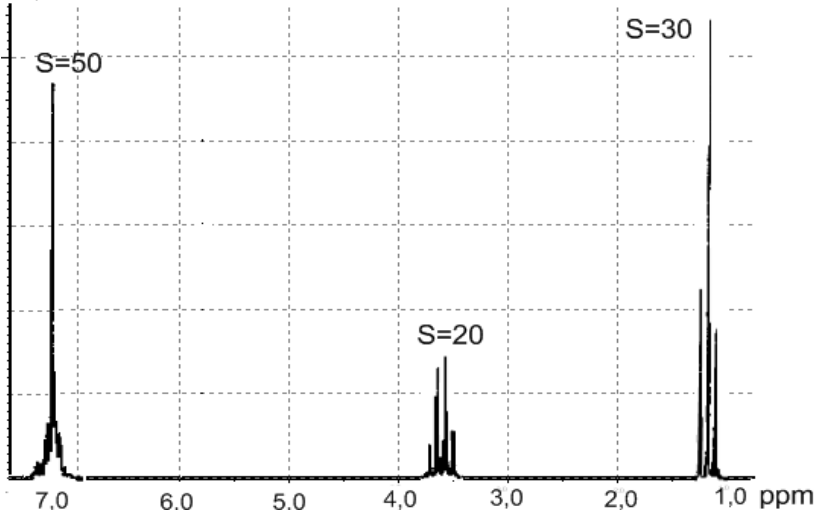
Продолжение прил. 1

Окончание прил. 1

д)



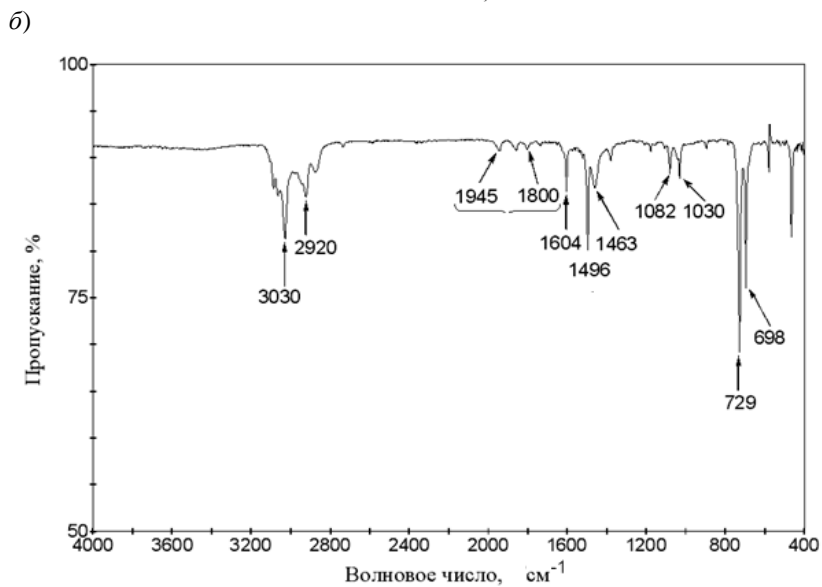
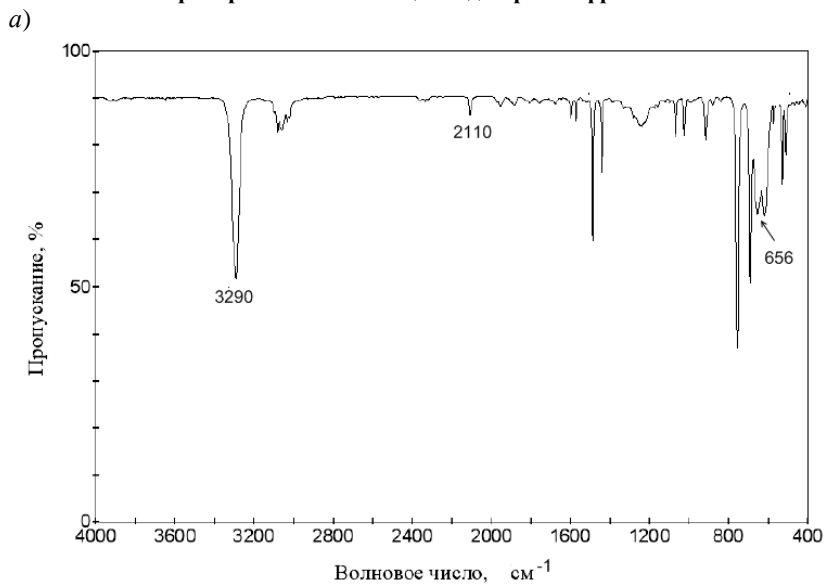
е)

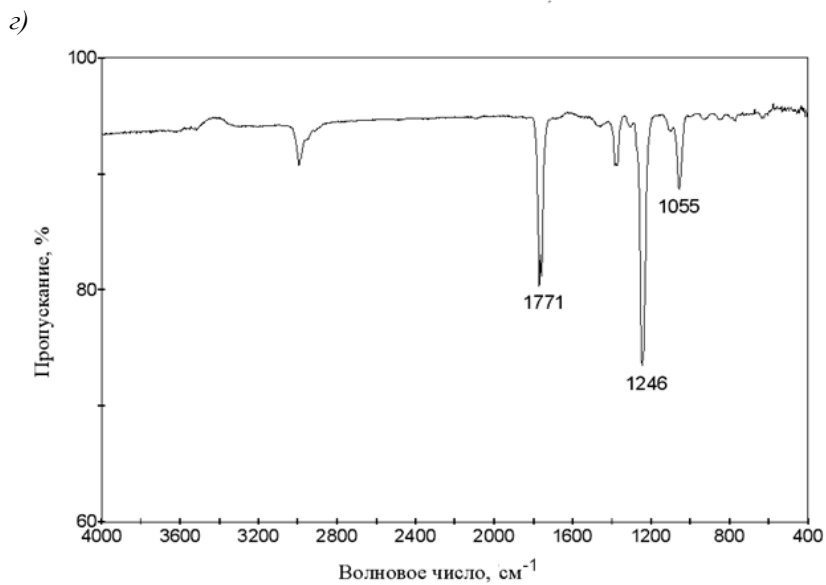
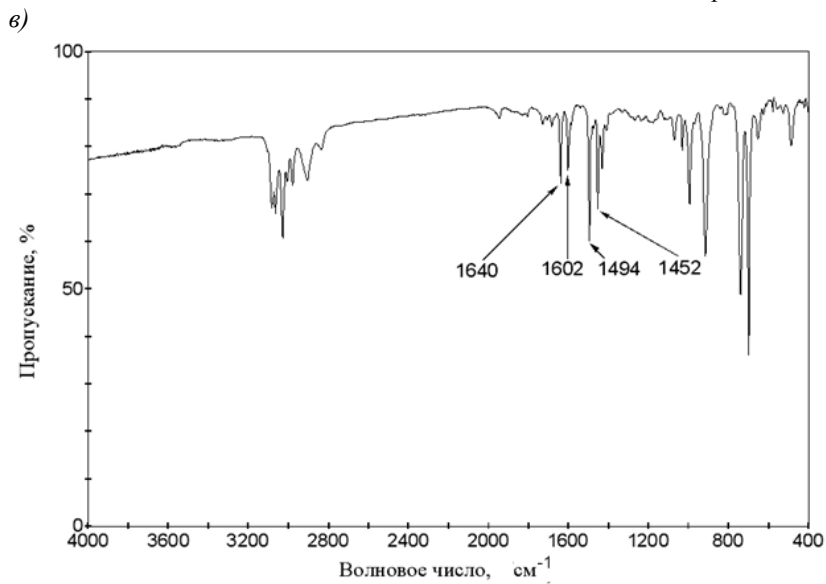


Химические сдвиги для некоторых структурных фрагментов

Метильная группа	σ , ppm (м.д.)	Метиленовая группа	σ , ppm (м.д.)
$\text{CH}_3\text{-C-}$	0,8-1,9	CH_2 трехчленный цикл	0,3-0,9
$\text{CH}_3\text{-C=}$	1,6-2,7	CH_2 другие циклы	1,2-2,5
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv$	1,8-2,1	$\text{-CH}_2\text{-}$	1,2-1,4
$\text{CH}_3\text{-S-}$	2,0-2,6	$\text{-CH}_2\text{-Hal}$ (кроме F)	1,3-1,9
$\text{CH}_3\text{-Ag}$	2,1-2,8	$\text{-CH}_2\text{-CO}$	2,1-2,4
$\text{CH}_3\text{-N}$	2,7-3,1	$\text{-CH}_2\text{-N}$	2,1-2,8
$\text{CH}_3\text{-O-}$	3,2-4,0	$\text{-CH}_2\text{-Ar}$	2,6-3,0
		$\text{-CH}_2\text{-O-}$	3,4-4,4
		$\text{CH}_2=\text{C-}$ (несопряж.)	4,6-5,0
		$\text{CH}_2=\text{C-}$ (сопряж.)	5,3-5,7
Метильный протон	σ , ppm (м.д.)	Протоны при гетероатомах	σ , ppm (м.д.)
$=\text{CH-}$	1,4-1,9	R-OH	1,0-4,5
$=\text{CH-CO}$	2,4-2,7	Ar-OH	4,3-8,0
$\text{CH}\equiv\text{C-}$	2,4-3,1	Енолы	15-19
-CH- Ag	2,8-3,1	R-SH	1,2-2,1
$=\text{CH- S-}$	3,1-3,2	Ar-SH	3,0-3,6
$=\text{CH-O-}$	3,8-5,1	R-NH- (амины)	0,5-3,3
$=\text{CH-Hal}$	4,0-4,2	Ar-NH-	2,9-4,7
-CH= (несопряж.)	5,2-5,7	-NH- (амиды)	5,4-8,1
-CH= (сопряж.)	5,7-6,7	RN^+H_3	7,7-8,8
-CH= (аромат.)	6,1-9,3	R-COOH	9,2-13,2
-CH=O	9,3-10,1		
$=\text{CH-}$ мостиковый	2,1-2,5		

ИК-спектры органических веществ для расшифровки



Окончание прил. 3

**Характеристические полосы поглощения
некоторых групп атомов**

Структурная единица	Частота, см ⁻¹	Структурная единица	Частота, см ⁻¹
1	2	3	4
<i>Валентные колебания</i>			
O–H (спирты)	3600–3200	$>C=C<$ алкены	1680–1620
O–H (карбоновые кислоты)	3600–2500	$>C=O$ карбонильные соединения	
$>N-H$	3500–3350	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array} \quad RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown R_1 \end{array}$ альдегиды и кетоны	1750–1710
$sp \equiv C-H$	3320–3310	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ карбоновые кислоты	1725–1700
$sp^2 = C-H$	3100–3000		
$sp^3 - C-H$	2950–2850	$\left\{ RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \right\}_n O$ ангидриды кислот	1850–1800 и 1790–1740
$sp^2 = C-O$	1200	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Hal \end{array}$ ацилгалогениды	1815–1770
$sp^3 - C-O$	1200–1025	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OR_1 \end{array}$ сложные эфиры	1750–1730
		$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ амиды	1700–1680
$C \equiv C$	2200–2100	$-C \equiv N$	2280–2240
<i>Деформационные колебания с определенным положением в спектре</i>			
Алкены		Производные бензола	
$-CH=CH_2$	990, 910	монозамещенные	770–730 и 710–690
$>C=CH_2$	890	о-дизамещенные	770–735
<i>цис</i> - $RCH=CHR'$	730–665	<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>транс</i> - $RCH=CHR'$	980–960	<i>п</i> -дизамещенные	840–790

Окончание прил. 4

Связь, группа	Вид колебаний	Интенсивность	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	λ , мкм
C-H	Валентные	Большая	2700-3300	3,0-3,7
		Средняя	5600-6300	1,6-1,8
		Слабая	8300-9000	1,1-1,2
	Деформ-ые	Средняя	4200-5000	2,0-2,4
		Средняя	1300-1500	6,8-7,7
		Слабая	800-830	12,0-12,5
O-H	Валентные	Большая	3000-3700	2,7-3,3
		Большая	6700-7100	1,4-1,5
	Деформ-ые	Средняя	1200-1500	6,9-8,3
N-H	Валентные	Средняя	3000-3700	2,7-3,3
		Большая	6300-7100	1,4-1,6
	Деформ-ые	Слабая	9000-10000	1,0-1,1
		Большая	1500-1700	6,1-6,7
C-C	Валентные	Средняя	800-1200	8,3-12,5
C-N	— —	— —	900-1300	7,7-11,1
C=C	— —	— —	1640-1680	5,9-6,3
C=O	— —	Большая	1700-1800	
C=O	— — (2v)	— —	3300-3600	2,8-3,0
C=O	— — (3v)	Слабая	5000-5300	1,9-2,0
C=N	— —	Средняя	1600-1700	5,9-6,3
C≡C	— —	Слабая	2100-2400	4,2-4,8
C≡N	— —	Средняя	2100-2400	4,2-4,8
C-F	Валентные	Большая	1000-1350	7,4-10,0
C-Cl	— —	— —	710-770	13-14
C-Br	— —	— —	500-670	15-20
C-I	— —	— —	480-600	17-21
Карбонаты	Валентные	Большая	1400-1450	6,9-7,1
		Средняя	860-880	11,4-11,6
Сульфаты	— —	Большая	1080-1120	8,9-9,3
		Средняя	610-680	14,7-16,4
Нитраты	— —	Большая	1350-1390	7,2-7,4
		Средняя	820-840	11,9-12,3
Фосфаты	— —	Слабая	1000-1100	9,0-10,0
Силикаты	— —	Слабая	900-1100	9,0-11,1

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 2: Физико-химические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.
2. Аналитическая химия / Под ред. А.А. Ищенко – М., Высшая школа, 2004.
3. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии. Т.2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков – М., Химия, 1976.
4. *Алексеев, В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М., Химия, 1975.
5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.
6. *Барковский, В.Ф.* Основы физико-химических методов анализа: Учебник для техникумов / Под ред В.Ф. Барковского. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.
7. *Ляликов, Ю.С.* Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1978. – 536 с.
8. *Тикунова, И.В.* Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пособие / И.В. Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2006. – 208 с.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1997. – 248 с.
10. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 367с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	4
Классификация методов анализа	4
Требования, предъявляемые к методам анализа.....	7
Метрологическая организация аналитических лабораторий и цифровизация процессов в аналитической химии	9
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	10
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	14
Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера).....	20
Закон аддитивности оптических плотностей	24
Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия и фотоколориметрия)	26
Методы нефелометрии и турбидиметрии	36
Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	38
Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	39
Люминесцентный анализ	42
Рефрактометрический метод анализа.....	48
Лабораторная работа № 1. Фотометрическое определение содержания железа методом добавок	53
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	54
Лабораторная работа № 2. Фотометрическое определение железа (III) в силикатных материалах методом стандартов	56
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	57
Лабораторная работа № 3. Фотометрическое определение алюминия в силикатных материалах методом калибровочного графика	58
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	60

Лабораторная работа № 4. Фотометрическое определение марганца и хрома при совместном присутствии в растворе	61
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	63
Лабораторная работа № 5. Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом	65
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	66
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	67
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	70
Лабораторная работа № 6. Определение органических соединений методом инфракрасной спектроскопии	78
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	80
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	81
СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	86
Лабораторная работа № 7. Определение органических соединений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса	98
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	99
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	101
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	103
Газовая хроматография	113
Жидкостная хроматография	118
Плоскостная хроматография	129
Лабораторная работа № 8. Разделение красителей на бумаге	134
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	135
Лабораторная работа № 9. Определение концентрации ионов кальция методом ионообменной хроматографии	137
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	138
Лабораторная работа № 10. Определение динамической обменной емкости и полной обменной емкости катионообменников	139

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	141
Лабораторная работа № 11. Определение общей обменной емкости глин	143
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	144
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	145
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	149
Потенциометрия	149
Вольтамперометрия	158
Кондуктометрия	166
Кулонометрия	170
Электрогравиметрический метод анализа	172
Лабораторная работа № 12. Кондуктометрическое определение содержания растворимых солей в строительных материалах	175
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	177
Лабораторная работа № 13. Определение концентрации кислоты методом кулонометрии при постоянном токе.....	178
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	180
Лабораторная работа № 14. Амперометрическое определение ионов цинка	181
Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки	182
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	184
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КОЛЛОКВИУМАМ	184
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	195
ПРИЛОЖЕНИЯ	195
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	204

Учебное издание

Полуэктова Валентина Анатольевна
Мухачева Валентина Дмитриевна

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**
Часть 2. Физико-химические методы анализа
Лабораторный практикум

Подписано в печать 29.10.21. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 12,1. Уч.-изд. л. 13,0.
Тираж 70 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46