

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

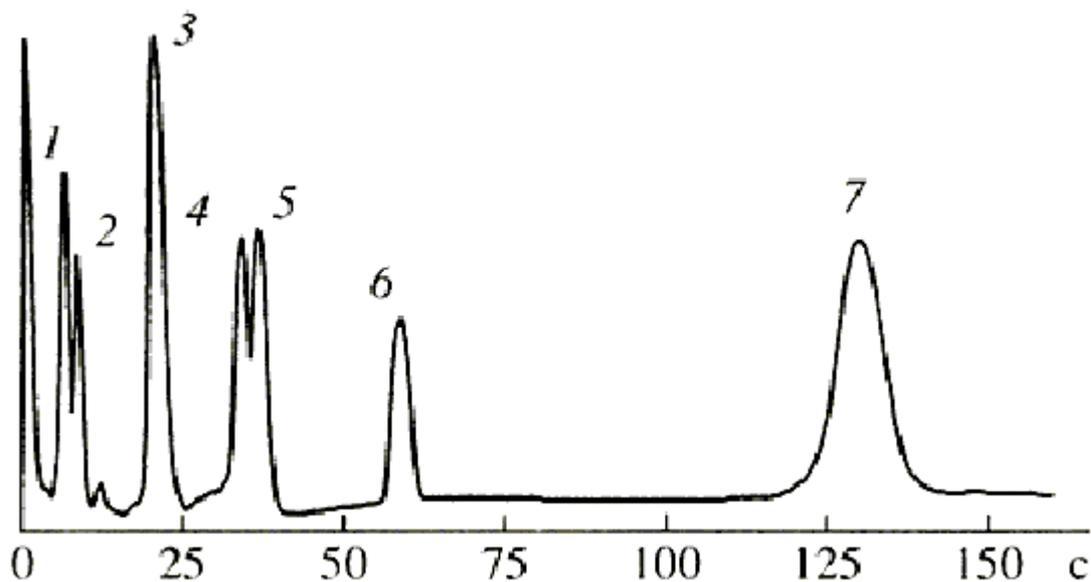
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский государственный аграрный университет»

Кафедра «Биотехнология, животноводство и химия»

Учебное пособие

по курсу «ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Для студентов агрономического факультета



Казань 2017

УДК 547
ББК 24.2
Г 77

Учебное пособие по курсу «Физико-химические методы анализа» предназначен для студентов агрономического факультета по направлениям подготовки: 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции. Содержит основные теоретические разделы физико-химических методов анализа. В учебном пособии также приведены контрольные вопросы и примеры типовых расчетов по основным темам курса для практических занятий и самостоятельной работы студентов.

Учебное пособие разработано доцентом, к.х.н. Халиуллиной З.М., Ахметзяновой Р.Р.

Учебное пособие рассмотрено и одобрено:

1. Решением кафедры «Биотехнология, животноводство и химия» (протокол №11 от 08.04.2017г.)
2. Решением методической комиссии агрономического факультета (протокол №10 от 28.04.2017г.)

Рецензенты:

1. Доцент кафедры пищевой биотехнологии КНИТУ, к.х.н. Ржечицкая Л.Э.
2. Доцент кафедры агрохимии и почвоведения Казанского ГАУ, к.с.-х. н. Каримова Л. Д.

П Учебное пособие по курсу «Физико-химические методы анализа» / сост. З.М. Халиуллиной, Р.Р. Ахметзяновой. - Казань: КГАУ. 2017.- 60с.

© Казанский государственный аграрный университет, 2017г.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. Электрохимические методы анализа.....	4
1.2.Потенциометрия	5
Тестовые вопросы по электрохимии	10
2.1.Электролиз и кулонометрия.....	12
Тестовые вопросы по кулонометрии.....	15
3.1.Вольтамперометрия.....	16
Тестовые вопросы по вольтамперометрии и амперометрии	21
Примерные задачи для самостоятельной работы	23
4.1. Кондуктометрия	25
Тестовые вопросы по кондуктометрии	27
5.1. Оптические методы анализа.....	28
5.2.Атомная спектроскопия.....	30
5.3.Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	31
5.4.Атомно-эмиссионная фотометрия пламени	32
5.5.Атомно-абсорбционная спектроскопия	33
6.1. Молекулярная спектроскопия.....	35
6.2. УФ и видимая спектроскопия	36
6.3. Инфракрасная спектроскопия (ИК).....	38
6.4. Молекулярная люминесцентная спектроскопия.....	39
6.5.Нефелометрия	41
6.6.Турбидиметрия	41
7.1. Рефрактометрический анализ	42
Тестовые вопросы по оптическим методам анализа	45
8.1.Хроматография	52
8.2.Жидкостная хроматография	55
Список литературы.....	60

1.1. Электрохимические методы анализа

В основе электрохимических методов анализа лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве.

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E , В	$I=0$	Потенциометрия
Ток I, мкА, mA	$I=f(E_{\text{нал.}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q , Кл	$I=\text{const}$ или $E=\text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость σ (сименс), $1\text{См}=\text{Ом}^{-1}$	$I\sim, 1000\text{ Гц}$	Кондуктометрия
Масса m , г	$I=\text{const}$ или $E=\text{const}$	Электрогравиметрия

При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого раствора (прямые методы), либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом (косвенные методы).

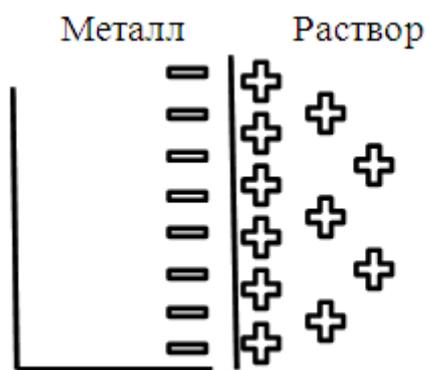
Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют **электрохимическими процессами**.

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником (**проводником 2 рода**) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты.

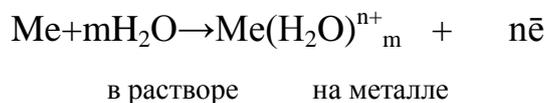
Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (**проводники 1 рода**) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым **внешней цепью электрохимической системы**.

1.2. Потенциометрия

Потенциометрический анализ основан на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Измерения можно проводить двумя способами. Первый способ, называемый прямой потенциометрией, заключается в том, что в анализируемый раствор погружают подходящий индикаторный электрод и измеряют его потенциал относительно электрода сравнения, обычно хлорсеребряного. Затем по градуировочному графику, построенному в координатах E-c (c-концентрация стандартных растворов определяемого иона), находят концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе.



Если металлический электрод (пластину или проволоку) поместить в раствор, то под влиянием полярных молекул растворителя (H_2O), некоторая часть катионов металла, расположенных на поверхности пластины, гидратируясь, будет переходить в раствор.



в упрощенной форме $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^+ + n\bar{e}$

Ионы металла, перешедшие в раствор, не распространяются по всему объему раствора, а под влиянием электростатического притяжения электронов концентрируются у поверхности электрода, образуя **двойной электронный слой**.

Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его водной средой, называют равновесным электродным потенциалом или **потенциалом электрода**.

Вообще при погружении металлов в растворы их солей одни из них заряжаются положительно (менее активные металлы), другие, наоборот отрицательно (более активные металлы).

Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации и температуры. Эта зависимость выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a, \quad (1)$$

где E – электродный потенциал, В;

E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/К·моль;

T - абсолютная температура, К (град. Кельвина);

n - число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

F - постоянная Фарадея, $F=96487$ Кл·моль⁻¹;

a - активность ионов, $a=f \cdot c$, c - концентрация реагентов, моль/л;

На практике $f=1$ $a=c$, если $a=1$, то $E=E^0$

E^0 — стандартный электродный потенциал.

Измерить потенциал отдельно взятого электрода нельзя. Измеряют электродный потенциал относительно величины другого электрода. Для этой цели используют стандартный водородный электрод в качестве электрода сравнения.

$$E_{\text{Na}^+ / \text{Na}}^0 = -2,714 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = +0,799 \text{ В}$$

Индикаторным электродом называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяющих ионов в растворе.

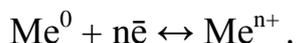
При измерении потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемого иона. Такой электрод называют **электродом сравнения**.

Индикаторные электроды

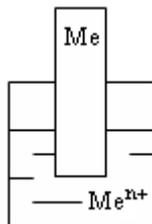
Индикаторными электродами для потенциометров измерений могут быть металлические и мембранные (ионоселективные) электроды. Металлические электроды обладают электронной проводимостью, мембранные — ионной проводимостью.

Металлические электроды

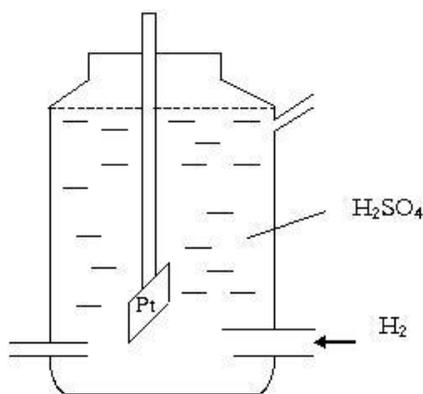
Различают активные и инертные металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из Ag, Cu, Cd, Pb, Zn.



Активные электроды находятся в равновесии с катионами одноименными с металлом и обратимы по отношению к ним. Их называют - **электродами I рода**.



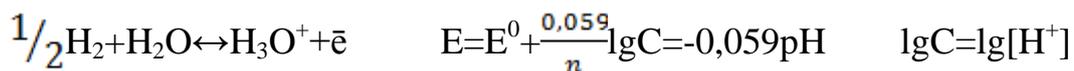
Стандартный водородный электрод



Стандартный водородный электрод состоит из Pt пластины, погруженный в водный раствор H_2SO_4 с $a_{\text{H}^+}=1$ и омывается струей газообразного водорода под давлением 101,325 кПа.

Величину потенциала такого электрода условно принимают за нуль. При насыщении платиновой пластины водородом молекулы последнего распадаются на атомы, которые адсорбируются на поверхности пластинки. С известным приближением можно представить, что электрод сделан из твердого водорода, который в дальнейшем ведет себя как металл.

На границе раздела фаз устанавливается равновесие.

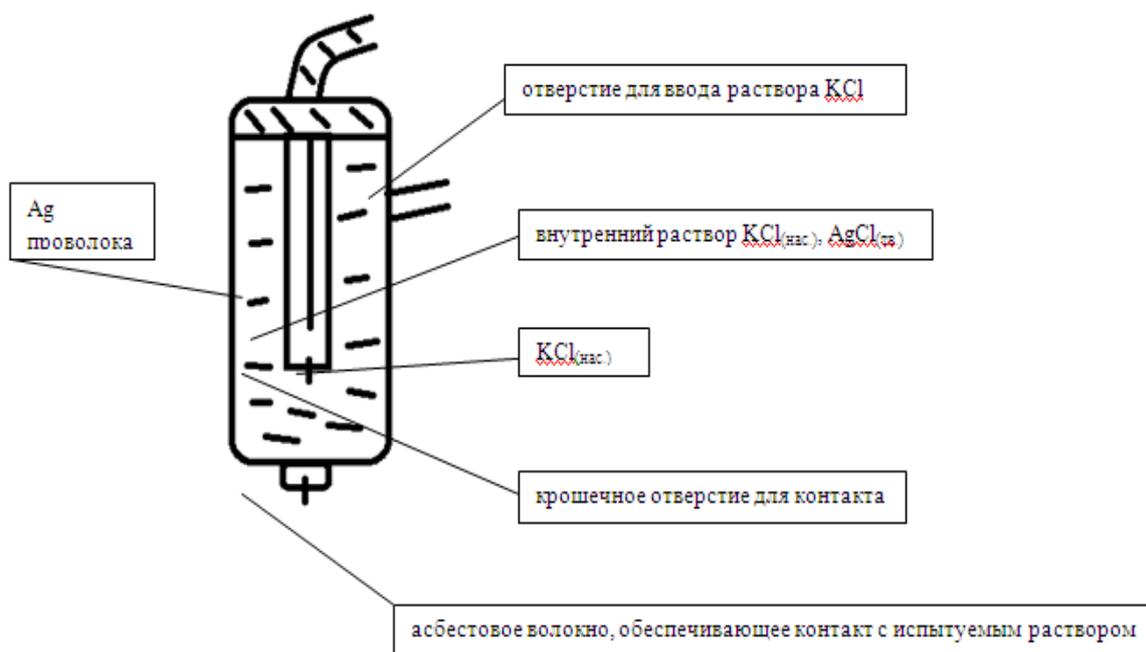


$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$$

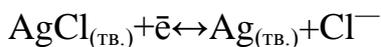
В присутствии анионов, образующих с ионами серебра малорастворимое соединение (AgCl , AgBr и др.), потенциал электрода зависит от активности (концентрации) аниона. Например, в растворе, содержащем хлорид-ионы, потенциал серебряного электрода зависит от активности хлорид-ионов. Его можно применить для определения хлорид-иона. Такие электроды называют электродами II рода.

Электроды II рода – представляют собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла. При погружении в раствор соли одноименного аниона его потенциал будет определяться активностью иона в растворе (потенциалы электродов II рода обратно зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения). Такие электроды служат электродами сравнения. К ним относятся хлорсеребряный электрод, каломельный электрод.

Хлорсеребряный электрод



Основной частью его является погруженная в раствор KCl серебряная проволока, покрытая слоем серебра. В основе работы электрода лежит окислительно-восстановительная полуреакция



Поэтому в соответствии с уравнением Нернста потенциал хлорсеребряного электрода зависит от активности хлорид ионов в растворе

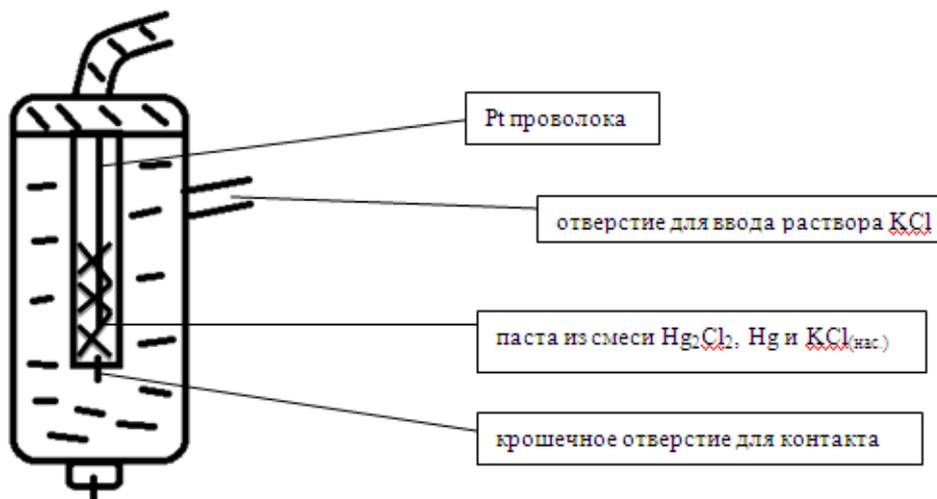
$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\text{где } E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

Обычно при изготовлении хлорсеребряного электрода применяют насыщенный раствор KCl, поскольку a_{Cl^-} в насыщенном растворе при $t = \text{const}$ постоянна. Потенциал хлорсеребряного электрода равен 0,222В.

Каломельный электрод

В основе его работы лежит окислительно-восстановительная полуреакция

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв.})} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$$


Потенциал электрода

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

зависит от активности хлорид ионов в растворе, контактирующем с пастой из металлической ртути и каломели. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,242В (относительно стандартного H_2 электрода).

Хлорсеребряный и каломельный электроды называют **электродами с двойным солевым мостиком**. Для их изготовления используют два раствора – внутренний с постоянной концентрацией потенциалопределяющих ионов и внешний, который служит солевым мостиком.

Применение потециометрического титрования. Метод универсальный, применяется в кислотно - основном, окислительно-восстановительном, осадительном, комплексметрическом титровании. В качестве электродов сравнения используют стеклянный, каломельный, хлорсеребряный электроды, а в качестве индикаторных – стеклянный, ртутный, платиновый, серебряный электроды.

Тестовые вопросы по электрохимии

1. Что положено в основу метода потенциометрии?
2. Что понимают под индикаторным электродом?
3. Что понимают под электродом сравнения в потенциометрическом титровании?
4. Какой электрод используют в качестве электрода сравнения при определении стандартного электродного потенциала?
5. Какой электрод наиболее часто используют для окислительно-восстановительного титрования?
6. Какой электрод наиболее часто используют в качестве электрода сравнения в потенциометрии?
7. Какой индикаторный электрод наиболее часто применяют для измерения рН растворов в агрохимии?
8. В каких координатах строят градуировочный график при работе с ионоселективными электродами?
9. От какого фактора зависит угол наклона градуировочного графика при работе с ионоселективными электродами?
10. Какой интервал рабочих концентраций чаще всего используется в прямой потенциометрии?
11. Исходя из коэффициентов селективности, укажите лучший ионоселективный электрод для определения иона А в присутствии иона В?
12. Что такое потенциал асимметрии стеклянного электрода?
13. Какую минимальную концентрацию иона можно определить методом потенциометрического титрования с использованием кислотно-основных реакций?

14. Какой из графиков соответствует кривой потенциметрического титрования?
15. Для определения концентрации ионов методом прямой потенциометрии применяется
16. Достижение точки эквивалентности при потенциметрическом титровании характеризуется
17. На величину скачка при потенциметрическом титровании влияет
18. Преимущество потенциметрического метода состоит в возможности...
19. Недостаток потенциметрического титрования состоит в
20. При подготовке к работе стеклянный рН-электрод
21. Для работы со стеклянным рН-электродом предварительно проводят градуировку иономера (рН-метра) по
22. Кривые потенциметрического титрования строят для
23. Мембрану фторид - селективного электрода изготавливают из фторида
24. Электролит для заполнения стеклянного электрода
25. Электролит для заполнения хлоридсеребряного электрода
26. Косвенная потенциметрия применяется для установления
27. Прямая потенциметрия применяется для установления
28. Какой интервал рабочих концентраций чаще всего используется в косвенной потенциметрии?
29. Для определения содержания нитратов в сельскохозяйственной продукции обычно используют метод
30. Для определения содержания фтора в воде обычно используют метод
31. В рабочие и стандартные растворы при потенциметрических измерениях часто вводят избыток индифферентного электролита (или буферного раствора), чтобы
32. В каких случаях стеклянный электрод служит индикаторным электродом?
33. Для потенциметрической индикации точки эквивалентности необходимо, чтобы
34. В методе потенциметрического осадительного титрования скачок титрования будет тем больше, чем
35. В основу прямой потенциометрии (ионометрии) положена зависимость ...
36. Сколько электродов сравнения содержит ячейка для потенциметрических измерений?

2.1. Электролиз и кулонометрия

Кулонометрия — электрохимический метод анализа, который основан на измерении количества электричества (кулонов). Основные законы электролиза, отражающие общий закон сохранения вещества в условиях протекания электрохимической реакции были установлены **М. Фарадеем** в 1833-1834 г.

Первый закон электролиза Фарадея: масса вещества, осаждённого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, переданного на этот электрод. Под количеством электричества имеется в виду электрический заряд, измеряемый, как правило, в кулонах. Количество вещества, содержащийся в анализируемой пробе, рассчитывают по уравнению

$$m = M_m \cdot Q / n \cdot F \quad (2)$$

где m – количество вещества в анализируемом растворе, г;

M_m - молярная масса анализируемого компонента (вещества или иона), г/моль;

Q – количество электричества, затраченное на электрохимическое окисление или восстановление анализируемого компонента, Кл;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

n – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Количество электричества рассчитывается по формуле:

$$Q = I \cdot \tau \quad (3)$$

где I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, сек;

Согласно **2-ому закону Фарадея**, для разных электродных процессов при одинаковом количестве пропущенного электричества Q массы прореагировавших веществ относятся друг к другу так же, как эквиваленты химические этих веществ.

Существуют 2 вида анализа в кулонометрии:

- 1) прямая кулонометрия;
- 2) кулонометрическое титрование.

Метод прямой кулонометрии основан на окислении или восстановлении анализируемого вещества на рабочем электроде, при этом исключается протекание побочных электрохимических реакций.

Прямая кулонометрия выполняется в следующих режимах:

- **потенциостатическом режиме** — потенциал рабочего электрода в течение всего времени электролиза поддерживается постоянным. При этом сила тока в течение всего времени электролиза непрерывно уменьшается. Электролиз заканчивают при уменьшении силы тока практически до нуля. Количество электричества, затраченное на анализ, измеряют с помощью кулонометров или графически, по диаграмме, построенной в координатах: время электролиза – сила тока;

- **амперостатическом режиме** — сила тока в течение всего времени электролиза постоянна. Количество электричества в этом случае легко рассчитывается по уравнению $Q=I \cdot \tau$.

Метод **прямой кулонометрии** используют для определения ионов меди, свинца, висмута, мышьяка, урана и др. металлов, для анализа органических соединений, в том числе и лекарственных препаратов (новокаина, пикриновой кислоты, оксихинолина, аскорбиновой кислоты и др.).

Метод прямой кулонометрии обладает высокой чувствительностью (10^{-9} г вещества можно определить этим методом). Ошибка метода не более 0,02%.

Кулонометрическое титрование. Отличается от обычного титрования тем, что при титровании происходит генерирование титранта в растворе, в котором находится определяемое вещество. Электрогенерированный титрант реагирует с определяемым веществом и появление малейшего избытка титранта, свидетельствует об окончании титрования, что мгновенно фиксирует специально предусмотренная для этого индикаторная система. Титрант должен реагировать с определяемым веществом быстро и качественно, при этом он не

должен взаимодействовать с другими веществами, присутствующими в данной пробе.

Метод кулонометрического титрования называется **кулонометрией** при постоянной силе тока и относится к числу косвенных кулонометрических определений, так как здесь в электрохимическом процессе участвует не само определяемое вещество, а промежуточный продукт, который реагирует с этим веществом.

При кулонометрическом титровании используют различные способы определения точки эквивалентности. Могут быть применены и те же, что и в обычном титровании (например, цветные индикаторы). Высокая чувствительность и точность кулонометрических методов обуславливает применение более чувствительных способов индикации, обеспечиваемых инструментальными методами анализа: фотоэлектроколориметрией, потенциометрией, амперометрией, спектрофотометрией. Кривая кулонометрического титрования может быть представлена в координатах: сила тока в индикаторной цепи (по оси ординат) — время (по оси абсцисс).

Преимущества кулонометрического титрования:

- не требует предварительного приготовления, стандартизации и хранения титрантов;
- титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования;
- высокая чувствительность и точность 0,1 - 0,05%;
- легкая автоматизация процесса кулонометрического титрования;
- концентрация определяемых веществ в растворе до 10^{-6} моль/л.

Кулонометрическое титрование широко используют для анализа органических и неорганических веществ; определения воды в органических веществах; установления толщины и анализа металлических покрытий; изучения процессов коррозии; исследования механизма и кинетики химических реакций; определения констант равновесия реакций; установления

числа электронов, участвующих в электрохимических и химических взаимодействиях.

Тестовые вопросы по кулонометрии

1. В основе кулонометрического титрования при постоянной силе тока находится:
2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале основана на ...
3. Методом прямой кулонометрии находят
4. Методом косвенной кулонометрии находят
5. Необходимым условием применения электрохимической реакции в кулонометрии является протекание электрохимического превращения вещества
6. Генераторный электрод при кулонометрическом титровании предназначен для
7. По уравнению Фарадея подсчитывают
8. Кулонометрическое титрование имеет следующие преимущества по сравнению с другими физико-химическими методами анализа
9. Кулонометрия - метод анализа, основанный на измерении
10. Для измерения количества электричества используют
11. При расчете массы вещества в методе кулонометрического титрования измеряют
12. Для расчета вещества в растворе при использовании метода кулонометрии необходимы следующие данные
13. При кулонометрическом титровании возможна работа с высокотоксичным титрантом, так как
14. Генераторный электрод предназначен для ...
15. Для измерения количества электричества, пропущенного через раствор, в методе кулонометрии используют ...
16. Объем (массу) титранта при кулонометрическом титровании определяют по ...
17. Объем титранта при кулонометрическом титровании измеряют по
18. Укажите, какая зависимость описывает объединенный закон Фарадея?
19. В основу прямой кулонометрии положено:
20. Метод прямой кулонометрии пригоден для определения ...
21. В чем отличие кулонометрического титрования от других типов титрования?
22. Почему при прямых и косвенных кулонометрических измерениях необходим 100%-ный выход по току?
23. В основу кулонометрического титрования положено:

24. Отличительное преимущество кулонометрического титрования перед амперометрическим заключается в ...

3.1. Вольтамперометрия

Вольтамперометрическим называют метод анализа, основанный на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электрометрическую ячейку от внешнего наложенного напряжения.

Для регистрации этой зависимости (вольтамперограммы) нужна электрометрическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизёра. В качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости J от U называют полярограмма и собственно метод анализа — **полярографией**. Метод был создан выдающимся чешским ученым лауреатом Нобелевской премии Ярославом Гейровским (1922). При работе с любым другим индикаторным электродом (стандартным ртутным) метод называется вольтамперометрией.

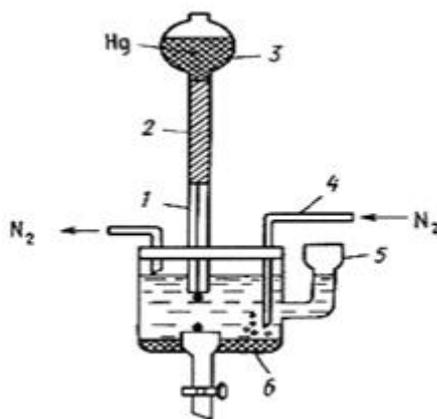


Рисунок 1 – Устройство полярографа:

1 - ртутный капающий электрод; 2 - резиновая трубка; 3 - резервуар с жидкой ртутью; 4 - N_2 ; 5-проводник к внешнему источнику постоянного тока; 6 - ртутный анод.

В сосуде с анализируемым раствором с определенным веществом имеются два электрода – микрокатод и микроанод, подключенные к внешнему источнику постоянного тока. На микрокатод прилагается постепенно возрастающий по абсолютной величине отрицательный электрический потенциал.

Микрокатод, помещаемый в ячейку представляет собой стеклянный капилляр, заполненный жидкой ртутью, соединенный шлангом с резервуаром, содержащим жидкую ртуть. Из капилляра медленно по каплям вытекает ртуть, поступающая из резервуара. **Макроанодом** служит жидкая ртуть на дне сосуда. Поверхность ртутного капающего электрода, т.е. ртутной капли, очень мала, тогда как поверхность анода – большая. В качестве микроэлектрода – анода на практике наиболее часто применяют не ртутный, а насыщенный каломельный электрод, по отношению к которому и измеряют потенциал капающего ртутного электрода. Анализируемый раствор, содержит кроме определяемого вещества также индифферентный – фоновый электролит, ионы которого не разряжаются на электродах в условиях проведения полярографического анализа, а служат в качестве токопроводящих частиц. Определяемое вещество - это катионы $Me (n+)$, присутствующие в анализируемом растворе.

При постепенном повышении приложенного потенциала вначале электрический ток, обусловленный присутствием ионов фонового электролита, растворенного O_2 , возрастает очень медленно – остается почти постоянным. Это так называемый **остаточный ток**. При некотором значении потенциала, называемого **потенциалом выделения**, ток в ячейке резко возрастает (**Фарадеевский ток**) и при сравнительно небольшом дальнейшем повышении потенциала достигает максимального, возможного в данных условиях значения, после чего снова изменяется мало. Это – так называемый **предельный ток**. Разность между предельным и остаточным током составляет **диффузионный ток I_d** (Рис.2).

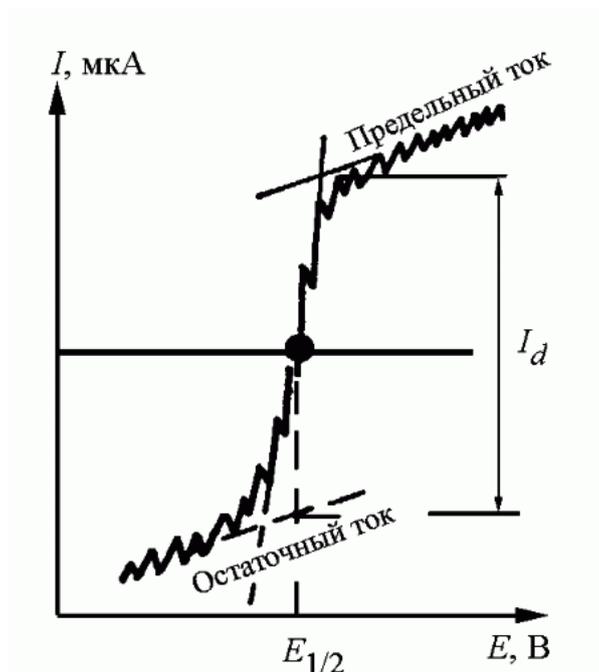


Рисунок 2 – Зависимость потенциала электрода от силы тока

Ртутная капля по мере ее формирования на конце капилляра остается заряженной отрицательно до тех пор, пока она не оторвется от капилляра. Около ртутной капли находятся катионы Me^{n+} определяемого вещества, которые разряжаются на ртутной капле, поэтому электрический ток резко возрастает.



Транспорт катионов Me^{n+} зависит от скорости диффузии.

Если концентрацию катионов Me^{n+} в растворе увеличить, то увеличится и число стационарно восстанавливающихся катионов, т.е. возрастает предельный и диффузный ток.

На практике определяют потенциал полуволны $E_{1/2}$, соответствующей половине величины диффузного тока.

Потенциал полуволны характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Величина среднего диффузного тока определяется **уравнением Ильковича**, которое связывает диффузионный ток I_d с концентрацией иона c рядом других величин:

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (4)$$

где z - заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг; t – время образования капли (периода капания), с.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования D , m , и t постоянны, поэтому уравнение (4) переходит в

$$I_d = k \cdot c \quad (5)$$

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения (4) установлена вполне надежно, часто используют менее трудоемкий метод стандартных растворов. Так же широко распространен в количественной полярографии и метод добавок.

Практическое применение.

Среднее содержание некоторых элементов в почвах и растениях.

Элемент	Содержание в почве %	В растении м ² /кг
V	$5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	1
Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	1
Co	$10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	1
Mn	$8 \cdot 10^{-2}$	2
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	2

Ni	$4 \cdot 10^{-3}$	5
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	1
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	3
Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	0,2

Методом вольтамперометрии определяют и органические соединения, например пестициды.

Амперометрическое титрование имеет ряд преимуществ, по сравнению с полярографией и другими методами титрования. При полярографических определениях необходимым условием является, чтобы осуществлялась электрохимическая реакция определяемого иона, при амперометрическом титровании достаточно, если на электроде восстанавливается или окисляется хотя бы один из участвующих в реакции компонентов или продукт этой реакции. Электродная реакция, которая используется для индикации конечной точки титрования, зависит от того, какой потенциал установлен на индикаторном электроде в данном растворе. Поэтому, устанавливая тот или иной потенциал индикаторного электрода, можно добиться селективной электродной реакции, при которой изменение силы тока не будет зависеть от присутствия других веществ в анализируемом растворе. При амперометрическом титровании можно определять чрезвычайно малую концентрацию различных веществ в растворах. Титрование можно проводить в мутных и окрашенных растворах. При амперометрическом титровании используют реакции осаждения, нейтрализации, комплексообразования, окислительно - восстановительные реакции. При амперометрическом титровании, как и в полярографии, в качестве индикаторных электродов применяют ртутный капельный, платиновый вращающийся электрод и некоторые другие.

Сущность метода легко понять из рисунка 3 а,б.

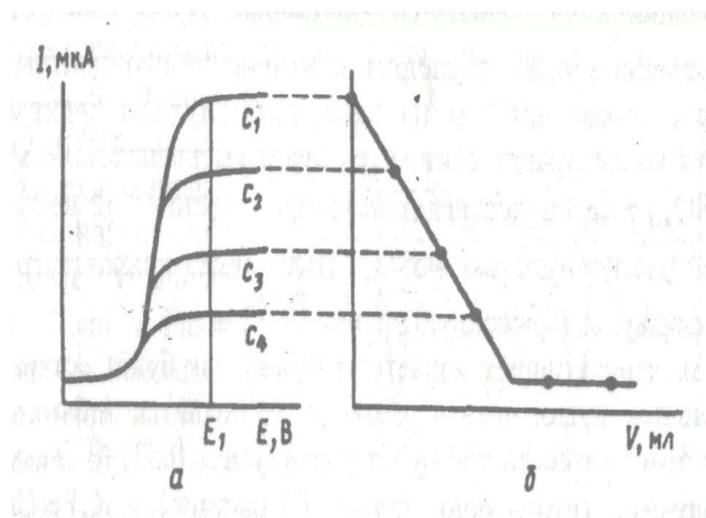


Рисунок 3 а - Вольтамперограмма электроактивного вещества при $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$

Рисунок 3 б – Кривая амперометрического титрования (зависимость силы тока от объема израсходованного титранта)

Величина диффузного тока зависит от концентрации электроактивного вещества. Эту зависимость можно положить в основу амперометрического титрования. Установим на индикаторном электроде потенциал соответствующей площадке предельного диффузионного тока E_L . В электролизер, где находится электроактивное вещество, будет добавляться титрант, реагирующий с ним и вызывающий уменьшение его концентрации и измерять величину тока после добавления очередной порции титранта. Если затем запишем изменение тока в зависимости от объема титранта, то получим кривую амперометрического титрования.

Тестовые вопросы по вольтамперометрии и амперометрии

1. Вольтамперометрический метод анализа основан на измерении
2. Преимущество амперометрического титрования по сравнению с потенциометрическим
3. Преимущество амперометрического титрования по сравнению с кондуктометрическим
4. Между силой предельного тока и концентрацией деполяризатора имеется зависимость
5. Поляризацией называется изменение
6. Точку эквивалентности (стехиометричности) при амперометрическом титровании устанавливают
7. В вольтамперометрии в качестве индикаторного электрода может

использоваться

8. При амперометрическом титровании измеряют

9. В полярографии в качестве индикаторного электрода применяют электрод

10. Координаты кривой амперометрического титрования

11. Основное преимущество вращающегося графитового электрода по сравнению с ртутным капающим -

12. При амперометрическом титровании устанавливают стабильный потенциал индикаторного электрода для ...

13. Основное преимущество ртутного капающего электрода

14. Возникновение тока на индикаторном электроде обуславливает реакция

15. Метод вольтамперометрии можно использовать для количественного определения

16. В методе прямой или инверсионной вольтамперометрии качественный состав анализируемого объекта можно определить по значению

17. В методе прямой или инверсионной вольтамперометрии количественное содержание вещества в анализируемом объекте определяют по значению

18. Наиболее высокую чувствительность имеет метод

19. Значение, какой физической величины, используется в качестве аналитического

сигнала при качественной идентификации вещества в вольтамперометрии?

20. Амперометрическое титрование применяется для установления

21. Прямая вольтамперометрии применяется для установления

22. Координаты кривой амперометрического титрования

23. Координаты градуировочного графика в вольтамперометрии

24. В вольтамперометрии в качестве индикаторного электрода может использоваться

25. Особенностью электролитической ячейки в методе вольтамперометрии является

26. Особенностью электролитической ячейки в методе вольтамперометрии является

27. Кривые амперометрического титрования строят для

28. При качественной идентификации вещества в вольтамперометрии используют

29. Какие из перечисленных требований, предъявляемых к индикаторному электроду в вольтамперометрии, являются необходимыми?

30. Какой параметр используется в качественном полярографическом анализе?

31. В основе определения вещества методом классической полярографии лежит положение о том, что ...

32. Как предельный диффузионный ток зависит от концентрации

деполяризатора?

33. При количественном определении вещества на полярограмме определяют:

34. Что означает понятие поляризации электрода?

35. В классической полярографии на потенциал полуволны обратимо восстанавливающегося вещества не влияет:

36. При идентификации одного или нескольких ионов на вольтамперограмме следует определить для каждого из ионов

37. В классической полярографии предельный ток наблюдается тогда, когда лимитирующей стадией процесса электровосстановления является:

39. Какой рабочий (индикаторный) электрод целесообразно применять в амперометрическом титровании?

41. В чем преимущество амперометрического титрования?

40. Какой параметр лежит в основе качественного полярографического анализа?

Примерные задачи для самостоятельной работы

1. Для определения содержания ионов свинца в сточной воде были получены вольтамперограммы:

а. Вольтамперограмма фонового раствора (объем раствора в ячейке 10 мл)

б. Вольтамперограмма исследуемого раствора (объем раствора в ячейке 10 мл)

в. Вольтамперограмма для исследуемого раствора (объем раствора 10 мл) + 0.5 мл стандартного раствора ($c_m = 2 \times 10^{-4}$ моль/л).

Определить содержание свинца в сточной воде.

2. Построить градуировочный график для определения содержания хрома в сточной воде.

	1	2	3	4
Стандартный раствор хрома, мг/г	0.30	0.42	0.96	1.40
$h_{ст}$, мм	8.0	10.0	20.0	28.0

а. Определить содержание хрома в сточной воде, если на вольтамперограмме высота волны $h_x = 12.0$ мм.

б. Пропорцию исследуемой сточной воды объемом 250 мл разбавить

дистиллированной водой в мерной колбе на 500мл. Высота волны на вольтамперограмме $h_x=12.0$ мм.

в. Из образца почвы массой 10.0г экстрагировали ионы хрома Cr^{+3} и после соответствующей обработки получили 200.0 мл раствора. Высота волны на вольтамперограмме $h_x=18.0$ мм. Определить содержание хрома в почве (мг/кг).

3. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Углеводород	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S,мм ²	205	170	165	40
k	0.63	0.65	0.69	0.85

S - площадь пика, k - поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к данному компоненту.

4. Построить график кондуктометрического титрования в координатах ω - V_{NaOH} .

Определить точку эквивалентности .

V(NaOH),мл	0	2	4	6	8	10
$\omega \cdot 10^3, Ом^{-1}$	1.50	1.09	0.672	0.633	0.991	1.35

Рассчитать концентрацию соляной кислоты c_n , если для титрования 50.0 мл растворов кислоты использовали раствор гидроксида натрия $c_n = 0.010$ моль/л.

5. Для определения ванадия методом добавок из навески образца 0.7468г приготовили 50.0 мл раствора. Затем аликвоты растворов по 20.0мл отобрали в две мерные колбы по 50.0 мл. В одну из колб добавили соль ванадия, содержащую 0.0030г V. В колбы добавили необходимые реагенты и разбавили дистиллированной водой до метки. Растворы фотометрировали: $D_x=0.25$, $D_{x+ст} = 0.50$. Вычислить процентное содержание ванадия.

4.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. В практику аналитических лабораторий метод внедрен в 1923 г. И. М. Кольтгофом.

Электрической проводимостью W называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электрической проводимости является Ом^{-1} или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводником II рода, подчиняются закону Ома:

$$I=U/R \quad (6)$$

Чтобы изменить сопротивление раствора, в него погружают электроды. По аналогии с проводниками I рода сопротивление раствора пропорционально расстоянию между электродами d и обратно пропорционально площади их поверхности A :

$$R=pd/A \quad (\text{Ом}\cdot\text{см}) \quad (7)$$

Здесь, p - удельное сопротивление, Ом. При $d=1$ см и $A=1\text{см}^2$ $R=p$, следовательно, удельное сопротивление равно 1 см^3 раствора.

Величину обратную удельному сопротивлению, называют **удельной электрической проводимостью**. Удельная электропроводность ($\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$) равна электрической проводимости 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см^2 , удаленными друг от друга на расстояние один сантиметр. из уравнений следует, что она численно равна току, проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Измерение электрической проводимости

Ячейка для измерения электрической проводимости состоит из двух платиновых электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают анализируемый раствор.

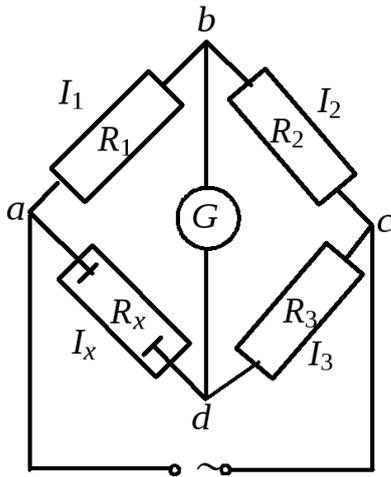


Рисунок 4- Мостовая схема прибора для определения электрической проводимости

В приборах для определения электрической проводимости используется мостовая схема (рис. 4). Ячейка с исследуемым раствором находится в одном из плеч моста (сопротивление R_x .) Она представляет собой стеклянный сосуд с двумя платиновыми электродами, закрепленными на определенном расстоянии друг от друга. Для исключения поляризации электродов (т.е. изменение состояния поверхности электродов и концентрации электролита около электродов) их покрывают платиновой чернью, а для питания используют обычно переменный ток.

Установив определенную величину сопротивления R_3 , подбирают сопротивления R_1 и R_2 так, чтобы ток не проходил на участке ab . В момент, когда нуль – инструмент G (гальванометр, осциллограф) показывает отсутствие тока, согласно закону Кирхгофа

$$R_x I_x = R_1 I_1; R_3 I_3 = R_2 I_2; I_1 = I_2. \quad (8)$$

Отсюда следует, что $R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2}$

По значениям R_x рассчитывают удельную электрическую проводимость

раствора: $L = \frac{1}{R_x} = \frac{S}{l} \cdot k = B_K \quad (9)$

где B – постоянная ячейки, зависит от площади электродов S и расстояния между ними l . Величину B определяют путем измерения сопротивления раствора с известной удельной электрической проводимостью (используют растворы хлорида калия). После определения постоянной ячейки на основании определения сопротивления исследуемых растворов рассчитывают удельную и электрическую проводимость этих растворов по уравнению (9).

Практическое применение

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

Прямые кондуктометрические измерения можно использовать для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории, и современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками – кондуктометрами для измерения удельной электрической проводимости растворов.

При проведении кондуктометрического титрования можно применять ячейки с незакрепленными электродами и вводить их в раствор перед титрованием. Константу ячейки знать не нужно.

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность проводить измерения с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах. В отличие от титрометрических методов с применением визуальных индикаторов кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных или мутных растворов.

Тестовые вопросы по кондуктометрии

1. Какой электрический параметр является аналитическим сигналом в методах прямой кондуктометрии?
2. Какие электроды используются в методах низкочастотной кондуктометрии?
3. Какие процессы определяют возникновение аналитического сигнала в кондуктометрии?
3. Когда эквивалентная электропроводность имеет предельно высокое значение?

4. Как устраняются явления поляризации и электролиза в кондуктометрических измерениях?
5. Единицей измерения электропроводности является:
6. Основным недостатком прямой кондуктометрии является:
7. Какой ион обладает наибольшей подвижностью?
8. На чем основан метод кондуктометрического титрования?
9. От чего не зависит вид кривой низкочастотного кондуктометрического титрования?
10. Когда реактивная составляющая оказывает наибольшее влияние на ход кондуктометрического титрования?

5.1 Оптические методы анализа

Эти методы основаны на измерении оптических показателей анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами веществ, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.

По изучаемым объектам оптические методы анализа бывают:

↓
атомный

↓
молекулярно-спектральный

По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:

↓
атомно-абсорбционный анализ

↓
эмиссионный спектральный анализ

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества, а по интенсивности спектральных линий можно определить количество вещества (количественное содержание компонентов в образце). Положение линий в атомном спектре (длина волны) позволяет охарактеризовать качественный состав образца.

Система, которая извне получила некоторую энергию называется **возбужденной**, такая система неустойчива и стремится вернуться в исходное состояние с меньшей энергией.

При этом система теряет квантовую энергию ($h\nu$).

$$\Delta E = h\nu \quad (10)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

где $h=6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек; ν =частота излучения, см^{-1} ; c =скорость света, $3 \cdot 10^8$, м/сек; ν =Гц; λ =длина волны; $1 \text{ мкм}=10^{-6} \text{ м}$; $1 \text{ нм}=10^{-9} \text{ м}$; $1 \text{ \AA}=10^{-10} \text{ м}$;

Совокупность всех частот электромагнитного излучения называют **электромагнитным спектром**. Интервал длин от 10^{-10} до 10^{-1} м разбивают на области.

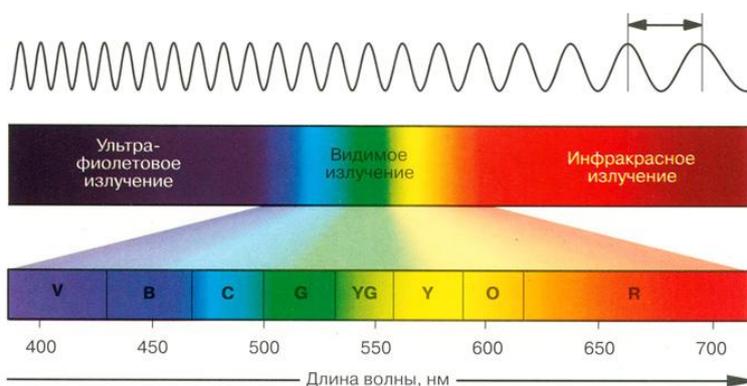


Рисунок 5 – Оптический диапазон электромагнитных излучений и спектр видимого света

Видимая и ультрафиолетовая – обусловлена электронными переходами.

Инфракрасное - в ней происходит колебание атомов или молекул поглощающего вещества.

Основные цвета спектра поглощения в видимой области

Красное 400-650 нм

Оранжевое 650-600 нм

Желтое 600-560 нм

Зеленое 560-490 нм

Голубое 490-450 нм

Синий 450-420 нм

Фиолетовое 420-400 нм

Длина волны в спектрах в решающей степени зависит от концентрации вещества в образце. Интенсивность линий в спектрах не зависит от

концентрации вещества в образце.

5.2. Атомная спектроскопия

Атом – дисперсная частица вещества размером $\sim 10^{-8}$ см, состоящая из положительно заряженного ядра радиусом 10^{-12} см и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.

Каждый электрон и атом, а, следовательно, энергетический уровень описывают набором четырех квантовых чисел **$n, l, m, и S$** .

При изменении хотя бы одного квантового числа атом получает или отдает энергию. Это может произойти при взаимодействии атома с электромагнитным полем.

Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения (например, на пути светового потока. Для получения спектра испускания, предварительно переводят атомы вещества в возбужденное состояние, что достигается подведением какого - либо вида энергии (тепловой, химической, электрзаряда электромагнитного измерения). Электронное строение атомов и молекул имеет значительные различия, поэтому исследуемую пробу в методах атомной спектроскопии предварительно превращают в состояние атомного пара (атомизируют). После возбуждения атомы через $10^{-9} - 10^{-7}$ с возвращаются в основное состояние, испуская фотоны или теплоту.

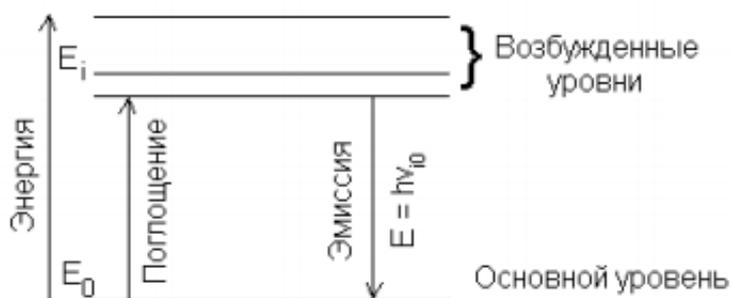


Диаграмма энергетических уровней атома, показывающая переходы внешнего электрона при поглощении энергии (возбуждение – \uparrow) и

освобождении от поглощенной энергии (эмиссия и др. – ↓)

Внешние легко возбудимые электроны называются **оптическими**, переходы с их участием дают оптический спектр.

Испускание – самопроизвольный процесс, так как атом всегда стремится перейти из нестабильного возбужденного состояния в более стабильное состояние с меньшей энергией. Напротив, **поглощение** – вынужденный процесс, увеличивающий энергию атома за счет поглощаемого фотона.

Возбужденное состояние атомов является неустойчивым, и электроны через весьма короткий промежуток времени $\Delta t = 10^{-8}$ с возвращаются на основной энергетический уровень E_0 , спонтанно высвобождая (излучая) излишнюю энергию атомов в виде квантов излучения на различных частотах

$$E - h\nu = E_0 \quad (11)$$

При этом возбужденный атом Me^* переходит в основное энергетическое состояние $Me^* - h\nu = Me^0$. Однако атомы могут возбуждаться не только при воздействии тепловой энергии, но и в результате поглощения кванта световой энергии $h\nu$ (фотовозбуждение): $Me^0 + h\nu = Me^*$.

5.3. Атомно – эмиссионная спектроскопия

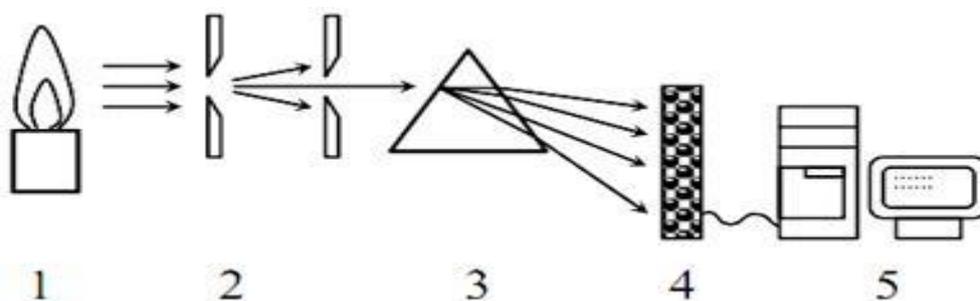


Рисунок 6 - Схема многоканального атомно-эмиссионного спектрофотометра: 1 – горелка, 2 – входная щель, 3 – призма, 4 – диодная линейка, 5 – регистратор

Атомизатор используют для получения атомного пара, при этом атом стараются получить в возбужденном состоянии, в результате на решетке происходит разложение излучения и на регистраторе фиксируется спектр атома (атомный спектр). В атомно-эмиссионном методе анализа регистрируют монохроматическое излучение оптического диапазона от возбужденных атомов, которое выделяют из общего фона с помощью светофильтров.

Атомный спектр состоит из большого числа узких линий, линейчатого спектра. Каждый атом имеет характерный для него линейчатый спектр.

Атомные спектры элементов занесены в атлас, поэтому атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет проводить качественный анализ пробы, при этом положение линий спектра (при определении длины волны) характеризует состав пробы. Интенсивность линий спектра позволяет количественно охарактеризовать содержание вещества в пробе.

В атомно-эмиссионной спектроскопии важно перевести вещество в атомарное состояние. Для этого требуется высокая энергия. С этой целью в качестве атомизатора используют электрическую дугу (дуговой атомизатор) или же используют электрическую искру.

5.4. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Метод основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого атомами и молекулами, возбуждаемыми в пламени.

Источником возбуждения служит пламя. Используется для определения содержания щелочных и щелочно - земельные металлов.

Для проведения анализа используют светофильтры, которые позволяют определять узкий участок спектра, в котором проявляются интенсивные полосы того или иного элемента.

Атомно-эмиссионный метод пламенной фотометрии позволяет

определить содержание Na, K, Ca.

В атомно-эмиссионном методе фотометрии пламени аналитический сигнал формируют атомы и молекулы в возбужденном состоянии. Для возбуждения атомов используют монохроматор. В атомно-эмиссионном методе фотометрии пламени регистрируют монохроматическое излучение оптического диапазона от возбужденных атомов, которое выделяют из общего фона с помощью светофильтров и поглощение монохроматического излучения свободными атомами в оптическом диапазоне.

Атомизатор в методе атомно-эмиссионного анализа – это прибор для превращения образца в состояние атомного пара. Температура атомизации пробы в атомно-эмиссионном анализе подбирается таким образом, чтобы оптимизировать и усилить процессы образования атомов в возбужденном состоянии.

5.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия – аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами.

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень. В методе атомно-абсорбционного анализа аналитический сигнал формируют свободные атомы, поглощающие монохроматическое излучение оптического диапазона.

Поглощение света – это явление уменьшения интенсивности света при прохождении его через вещество. Уменьшение интенсивности света происходит в результате того, что энергия света переходит в другие виды энергии: энергию активизации, ионизации молекул, энергию теплового хаотического движения частиц в веществе и др. Закон поглощения света для окрашенных растворов называют **законом Бугера-Ламберта-Бера:**

$$I = I_0 \cdot e^{-kd} \quad (12)$$

где I_0 – интенсивность монохроматического пучка света, падающего на вещество; e - основание натурального логарифма; k - показатель поглощения для раствора единичной концентрации концентрация раствора зависит от природы растворенного вещества и длины волны падающего света; d –толщина поглощающего слоя.

Также зависимость степени поглощения излучения от концентрации атомов по **закону Бугера-Ламберта-Бера** можно выразить следующим уравнением

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (13)$$

где, ϵ - атомный коэффициент поглощения; c – концентрация; l - толщина слоя атомного пара; A - атомное поглощение

Графически закон Бугера-Ламберта-Бера можно представить в виде рис.7.

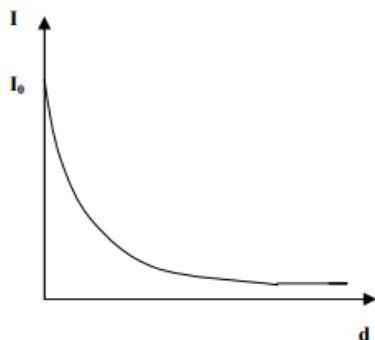


Рисунок 7- Зависимость поглощения света от толщины поглощающего слоя

Отношение $\frac{I}{I_0}$ называют коэффициентом пропускания или прозрачностью раствора (T) $T = \frac{I}{I_0}$, а $\lg \frac{I}{I_0}$ называют оптической плотностью раствора (D)

$$D = \lg \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка

анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

Причины, которые могут вызвать отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера:

- немонохроматичность источника излучения,
- химические процессы

Температура атомизации пробы в методе атомно-абсорбционного анализа подбирается таким образом, чтобы усилить процессы образования атомов в основном состоянии. Для атомизации пробы в атомно-абсорбционной спектроскопии используется лампа с полым катодом.

6.1 Молекулярная спектроскопия

В атомной спектроскопии необходимо разрушить вещество на отдельные атомы, а для молекулярной нельзя, поэтому исследуют спектры поглощения в УФ, видимой и ИК - диапазонах при обычных температурах. Атомы находятся в состояниях с различными энергиями за счёт переходов электронов на более высокие уровни, а для молекул также за счёт колебаний и вращений. Энергетические уровни каждого вида движений дискретны и характеризуются квантовыми числами. Энергия двухатомной молекулы состоит из электронной, вращательной и колебательной,

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} \quad (15)$$

причём

$$E_{эл} \gg E_{колеб} \gg E_{вращ}$$

Молекула характеризуется двумя состояниями – основное состояние и возбуждённое. Каждое состояние имеет подуровни за счёт вращательных и колебательных движений. Уровней много по сравнению с атомами, между ними возможно много переходов, близких по частотам, они сливаются друг с другом и вместо линий наблюдаются полосы. Поэтому атомные спектры

линейные , молекулярные - полосатые.

Молекулярные спектры исследуются с помощью двух типов спектрометров – УФ (объединённого с видимым) и ИК.

6.2. УФ и видимая спектроскопия

Исследуются электронные спектры поглощения, связанные с переходом электронов на более высокие энергетические уровни. Наблюдаются спектры органических молекул, содержащие двойные или тройные связи, либо атомы с неподелёнными электронными парами (поглощающие группы называются хромофорами). В таблице приведены длины волн, соответствующие максимуму полосы УФ-спектра.

Хромофор	молекула	λ_{\max} (нм)
-Cl	CH ₃ Cl	173
-Br	CH ₃ Br	204
-I	CH ₃ I	259
-N<	CH ₃ NH ₂	215
-O-	CH ₃ OH	184
-S-	(CH ₃) ₂ S	210
C=C	RCH=CH ₂	175
C≡C	RC≡CH	187
C=C=C	C ₂ H ₅ CH=C=CH ₂	225
C=O	CH ₃ CHO	294
N=O	C ₄ H ₉ NO	665
N=N	CH ₃ N=NCH ₃	340

Обнаружение в спектрах таких полос обнаруживает входящие в молекулу группы, что важно для качественного анализа. Количественный анализ основан на измерении коэффициента поглощения света исследуемым раствором на

определённых частотах.

УФ - спектрофотометр состоит из источника излучения, призмы, щели и фотоэлемента. Источником излучения является водородная лампа, т.е. дуга постоянного тока в атмосфере водорода при низком давлении, дающая сплошное излучение в широкой области частот. Свет проходит через призму и затем через щель, которая выделяет узкую область длин волн (частот). Далее свет проходит через кювету - сосуд с плоскопараллельными прозрачными стенками, заполненный исследуемым раствором и попадает на фотоэлемент. Коэффициент поглощения света - отношение интенсивностей падающего на образец и прошедшего через него лучей света от источника. Для того, чтобы сделать поправку на поглощение света растворителем, используют эталонный образец с чистым растворителем. Светопоглощение измеряют по двух - или однолучевой схеме. В первом случае световой поток источника делят на 2 потока равной интенсивности и один пропускают через исследуемый раствор, другой - через эталонный, затем сравнивают интенсивности потоков на выходе. При однолучевой схеме оба раствора устанавливаются по очереди.

Этот же прибор используют для записи спектров в видимой области, в качестве источника применяют лампу накаливания.

Для всех методов молекулярной спектроскопии справедлив **закон Бугера - Ламберта-Бэра:**

$$I = I_0 \cdot e^{-kd}$$

Если в растворе присутствуют несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме оптических плотностей каждого вещества.

Закон Бугера – Ламберта - Бэра строго выполняется для монохроматического излучения.

Спектрофотометрия в УФ и видимом диапазонах широко применяется в анализе веществ; в частности, для определения окрашенных соединений, металлов, а также мышьяка, фосфора, для определения некоторых

функциональных групп органических соединений, например фенолов и соединений с кратными химическими связями.

Для увеличения селективности определения применяют фотометрические реагенты, селективно взаимодействующие с определяемым веществом с образованием окрашенного продукта. Например, при определении Fe, Mo, W, Nb, Co и др. применяют тиоцианаты, а при определении меди - аммиак. В качестве фотометрических реагентов, образующих окрашенные комплексы с катионами металлов, широко применяют органические красители. Используется также предварительное разделение компонентов.

Преимущества спектрофотометрии - относительная простота аппаратуры, большой опыт применения. Недостаток - невысокая селективность.

Минимальная концентрация, определяемая спектрофотометрическим методом, не ниже 10^{-7} М (чувствительность метода средняя).

6.3. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Поглощение ИК - света связано с возбуждением колебаний атомов и групп в молекуле. В двухатомных молекулах атомы колеблются около положения равновесия. Если принять, что возвращающая сила пропорциональна величине смещения, как в случае двух шариков, соединённых упругой пружиной, получаем синусоидальные колебания и ИК-спектр двухатомной молекулы должен состоять из одной острой линии. На деле колебания не являются строго гармоничными, и в спектрах появляются также полосы обертонов с удвоенными, утроенными и т.д. частотами, а также с составными частотами, и спектры получаются не линейчатыми, а полосатыми. Многоатомные молекулы совершают много колебаний, при которых изменяются длины связей и углы между связями («валентные» и «деформационные» колебания), поэтому ИК-спектр поглощения ещё сложнее.

Во многих случаях частоты колебаний разных функциональных групп (например, C=O, C-C, C-H, O-H, N-H) сравнительно мало изменяются при

переходе от одного вещества к другому и поэтому называются характеристическими. Например, карбонильная группа C=O поглощает в области 1820 – 1620 см⁻¹, в насыщенных кетонах около 1720, в ненасыщенных кетонах около 1680 см⁻¹. Характеристические полосы разных групп имеют различную интенсивность, что облегчает интерпретацию спектров. Такие частоты используются для структурно-группового анализа вещества.

Схема ИК спектрометра аналогична УФ, но источником ИК - излучения является керамический стержень, раскалённый проходящим через него электрическим током или нихромовая проволока. В качестве диспергирующих элементов используют призму из NaCl либо дифракционную решётку, а в качестве детектора – фоторезисторы или термисторы. Современным вариантом ИК - спектрометра является Фурье-ИК-спектрометр, использующий быстрый компьютерный процесс получения спектров с повышенным разрешением.

ИК - спектрометры применяются для анализа газообразных, жидких и твердых неорганических и органических веществ. Преимущества ИК-спектроскопии:

1. Высокая чувствительность;
2. Универсальность, то есть применимость для очень широкого круга объектов
3. Относительная простота интерпретации спектров;
4. Большой опыт применения;

Недостатки: средняя избирательность из-за заметной ширины полос, а также невозможность анализировать водные растворы, так как сама вода поглощает ИК в широкой области, маскируя сигналы от растворенных веществ

6.4. Молекулярная люминесцентная спектроскопия

В определенных условиях часть поглощенной веществом энергии может выделиться в виде вторичного излучения. Это явление называют люминесценцией. Кванты вторичного излучения, испускаемого

люминесцирующими атомами, молекулами или ионами, имеют меньшую энергию, чем кванты, которые те же частицы поглощали при своем возбуждении.

Люминесцентные детекторы применяют в хроматографическом анализе, измеряя интенсивность свечения веществ, по очереди выходящих из хроматографической колонки.

В качестве источников возбуждения чаще всего используют мощные УФ-лампы, а также лазеры.

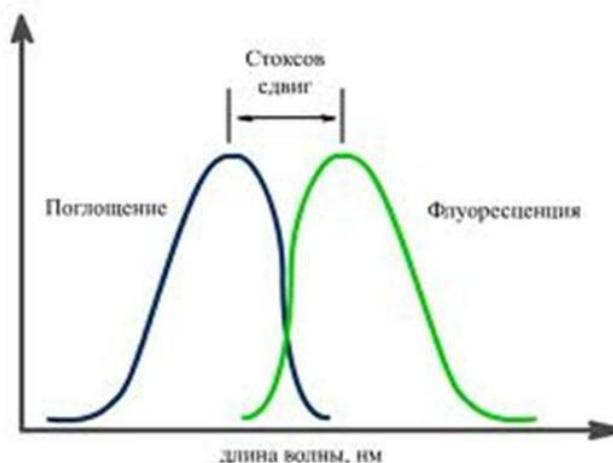
В молекулярной люминесцентной спектроскопии регистрируют излучение, возникающее в результате электронного перехода в молекулах, ионах при их возвращении из возбужденного состояния в основное.

Электронные спектры поглощения люминесцирующих веществ обусловлены энергетическими переходами невозбужденных молекул, атомов или ионов в возбужденное состояние. Спектр испускания, или спектр люминесценции, характеризует переход из возбужденного состояния в основное.

Спектр люминесценции (его форма и положение) для сложных органических молекул в конденсированных средах не зависит от длины волны возбуждающего света, если эта длина волны лежит в пределах их электронного спектра поглощения.

Это объясняется тем, что возбужденные молекулы, поглотившие кванты различной величины, попадают на уровни разных возбужденных электроколебательных состояний. Затем происходит перераспределение энергии - и излучательный переход осуществляется с одних и тех же электронных уровней. Взаимное положение спектра поглощения и спектра флуоресценции вещества определено **правилом Стокса**, согласно которому спектр флуоресценции вещества всегда имеет большую длину волны, чем спектр поглощения. **Закон Стокса - Ломмеля:** Спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн».

Правило Стокса-Ломмеля



6. 5. Нефелометрия

Сущность нефелометрического метода заключается в количественном определении вещества по степени мутности раствора. Между определяемым веществом и реактивом проходит реакция, в результате которой образуется труднорастворимое соединение. Методом нефелометрии определяют очень небольшие количества вещества.

В основу метода положено сравнение степени мутности исследуемого и стандартного растворов по интенсивности рассеянного ими света. Интенсивность рассеянного света пропорциональна количеству взвешенных частиц в растворе и зависит от размеров взвешенных частиц.

Нефелометрические определения можно проводить и на фотоэлектроколориметре. Частицы взвеси, помещенной на пути узкого бокового пучка света, отражают световые волны – рассеивают свет.

Чем мутнее взвесь, чем больше концентрация труднорастворимого соединения, тем больше света отражается и тем меньше проходит через взвесь и падает на фотоэлемент.

Между концентрацией вещества во взвеси и силой фототока существует обратно пропорциональная зависимость.

6.6. Турбидиметрия

Турбидиметрия - метод количественного химического анализа.

Принцип метода основан на измерении интенсивности света определённой длины волны, прошедшего через кювету, содержащую коллоидный раствор, чаще всего через суспензию, образованную частицами определяемого вещества.

Метод очень похож на метод нефелометрии, однако в отличие от него, аналитическим сигналом служит интенсивность не рассеянного света, а прошедшего.

Из-за малой точности турбидиметрия используется только для определения компонентов, для которых нет удовлетворительных фотометрических и других методов анализа.

Применение

- В химии – для определения количества веществ, выпавших в осадок
- В биологии – для подсчета количества клеток в растворе
- В биохимии – для изучения агрегации белков

Термин рассеяние описывает различные явления применительно к взаимодействию излучательной энергии с веществом. При этом всегда имеется в виду изменение направления распространения падающего света. Рассеяние света зависит от длины волны излучения, формы и размера рассеивающих частиц, расположение их в пространстве.

Электромагнитная теория рассеяния слишком сложна для использования. Различают рэлеевское рассеяние (при котором частицы малы по сравнению с длиной волны) и рассеяние Тиндаля (для крупных частиц). В обоих случаях длина волны падающего на образец света постоянна.

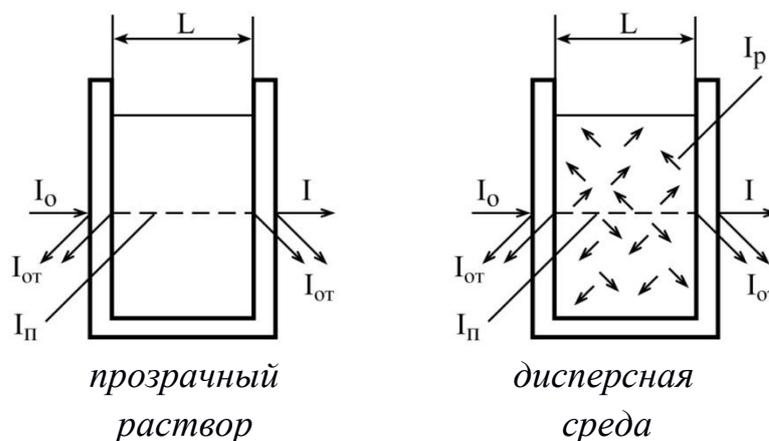
При работе этим методом обычно применяют сильноразбавленные растворы, получаемые осадки, вернее взвеси, должны иметь ничтожную растворимость.

Значения рассеянного и поглощенного света зависят от размеров частиц,

находящихся в растворе. Поэтому для получения правильных результатов при анализе суспензий необходимо использовать разработанные методики получения суспензий. На размеры частиц и оптические свойства суспензии влияют: порядок смешивания растворов, скорость их смешивания, время, требуемое для получения максимальной мутности, температура и т.д.). Изучение всех этих факторов и стандартизация условий подготовки вещества турбидиметрическому определению необходимы для правильной работы.

Взвеси должны быть стойкими во времени, т.е. не оседать в течение достаточно длительного времени. Для этого используют защитные коллоиды.

Явления, возникающие при прохождении света через объекты



$I_0 = I_{от} + I_{п} + I$ – для раствора,

$I_0 = I_{от} + I_{п} + I_{р} + I$ – для дисперсной среды

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

$I_{от}$ – интенсивность светового потока, отраженной от стенки кюветы;

$I_{п}$ – интенсивность светового потока, поглощенной окрашенным раствором;

$I_{р}$ – интенсивность светового потока, рассеянного дисперсной средой;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через слой исследуемого вещества.

При турбидиметрических измерениях величина, называемая мутностью, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$I_r = I_0 \cdot K \cdot N \cdot V, \quad (16)$$

где K — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом мутности; N — число рассеивающих частиц в миллилитре; V — объем раствора, мл.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающий частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны лучше всего подобрать экспериментально.

Турбидиметрия может использоваться для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. Описаны методики определения аммиака иодидом ртути (реактив Несслера), фосфата в виде малорастворимого соединения с молибденом и стрихнином, сульфата бария с пределами обнаружения десятые-сотые доли микрограмма в миллилитре и др.

Также эти методы, основанные на рассеянии света, используются для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах. Для расчетов необходимо знать мутность, концентрацию, показатель преломления, длину волны, производную показателя по концентрации и так называемый второй вириальный коэффициент, являющийся мерой неидеальности раствора. Еще одно направление практического использования таких методов — это применение лазеров для дистанционного определения. Степень уменьшения интенсивности лазерного потока пропорциональна числу частиц, содержащихся в воздухе. Из небольшого лазера и фотоэлемента можно собрать чувствительный детектор, с помощью которого легко уловить несколько микрограммов частиц дыма диаметром от 0,1 до 1 мкм в кубическом метре воздуха.

7.1. Рефрактометрический анализ

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ (а также их строения или превращений) по показателю преломления света.

Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе этих сред направление его меняется, т.е. луч преломляется.

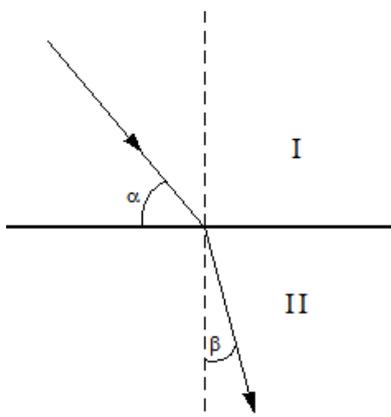


Рисунок 8 - Преломление луча света на границе двух прозрачных сред

Отношение синуса угла падения луча ($\sin a$) к синусу угла его преломления ($\sin B$) принято называть показателями преломления:

$$n = \sin a / \sin B \quad (17)$$

Показатель преломления n – постоянную для каждого вещества величину – находят по отношению к воздуху, т.е. при падении света на преломляющую среду из воздуха (величина n , найденная по отношению к пустоте, называется абсолютным показателем преломления).

На отдельные световые лучи, входящие в состав белого света, преломляются различно. Поэтому показатель преломления зависит от длины волны падающего света: с увеличением длины волны величина n уменьшается.

Область применения рефрактометрии

Показатель преломления с помощью рефрактометров определяют при анализе жидких растворов в тех случаях, когда известна зависимость величины n от концентрации раствора. Часто определяют содержание ароматических и неароматических углеводов, солей в водных растворах.

В агрохимической службе рефрактометрию чаще всего используют для определения концентрации сахарозы в различных растворах и соках (применяя специальные рефрактометр – сахариметры), а в теххимическом контроле – для определения содержания растворимых сухих веществ в разного рода экстрактах, соках, пастах.

Рефрактометрия – это ускоренный метод (экспресс- метод) определения содержания сахаров в плодах и овощах, поступающих для переработки на фабрики и консервные заводы: в винограде, яблоках и грушах, в свекле, арбузах, дынях, томатах, моркови. При определении качества плодов и овощей предварительно находят коэффициенты пересчета количества растворимых в воде сухих веществ на содержание сахарозы.

Рефрактометрия незаменима также при определении жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла. Определения, основанные на измерении показателя преломления жидкостей с помощью рефрактометров, отличается простотой, удобством, надежностью, максимальным расходом определяемых веществ, экономией времени.

Кроме того, рефрактометрия (точнее, метод молекулярной рефракции) находит применение при изучении строения многих органических и некоторых минеральных соединений, служит для определения их свойств и физических констант.

Аппаратура, ее устройство, принцип действия

Простыми и распространенными рефрактометрами для измерения показателя преломления с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$ считают приборы с

измерительной призмой Аббе. Измерительная призма снабжена дополнительной (откидывающейся на шарнире) осветительной призмой. Матовая грань ее накладывается на измерительную призму, но между ними остается зазор в 0,1- 0,2 мм, который и заполняется 1-2 каплями анализируемой жидкости (призмы снабжены рубашками для термостатирования). Рефрактометры типа Аббе имеют так называемый компенсатор, позволяющий измерять показатель преломления жидкостей при освещении призм дневным или электрическим светом.

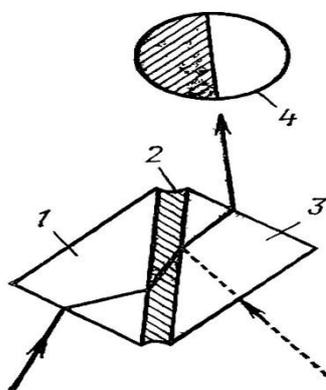


Рисунок 9 - Преломление лучей в призмах рефрактометров типа Аббе:

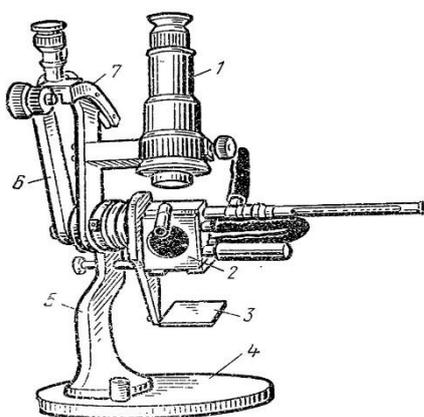
- 1 – осветительная призма;
- 2 – слой анализируемой жидкости;
- 3 – измерительная призма;
- 4 – поле зрения в измерительной трубе.

Лучи от источника света входят в осветительную призму, в осветительную призму, преломляются в ней, проходят слой анализируемой жидкости, попадают над разными углами на поверхность измерительной призмы, снова преломляются и направляются в зрительную трубу. В окуляр зрительной трубы можно наблюдать, что правая часть выходной грани призмы освещена, а левая – затемнена. Выполняя измерение, призмы рефрактометра поворачивают, добиваются, чтобы в окуляре зрительной трубы появилась четкая граница света и тени, разделяющая поле зрения пополам. После этого отсчитывают величину показателя преломления жидкости по шкале прибора.

Рефрактометры типа Аббе (рефрактометр лабораторный РЛ или РЛ – 2, рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ, рефрактометр дисперсионный универсальный РДУ, рефрактометр ИРФ – 22) имеют одинаковый принцип действия, хотя и отличаются расположением призм, устройством шкалы или пределами измерений.

Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ позволяет определить показатели преломления жидкостей в довольно широком интервале 1,3 – 1,7, правильность показаний проверяют по дистиллированной воде.

Приступая к измерению, рефрактометр поворачивают вокруг оси, откидывают верхнюю призму, наносят на неподвижную нижнюю призму 1-2 капли анализируемого раствора, прижимают призмы специальным рычагом и вновь поворачивают рефрактометр в рабочее положение. С помощью окуляра отсчитывают по шкале значения показателя преломления с точностью до 0,001. Светорассеяние на границе темного и светлого полей зрения устраняют винтом компенсатора. Определение ведут при 20 °, для термостатирования призмы заключены в металлический чехол, по которому циркулирует вода.



- 1 – зрительная труба;
- 2 – призмы;
- 3 – зеркало;
- 4 – основание;
- 5 – стойка;
- 6 – кронштейн;
- 7 – шкала.

Рисунок 10 - Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ

Лабораторный рефрактометр – сахариметр РЛ предназначен специально для определения содержания сахарозы в растворах, соках плодов и овощей. В окуляр его видны две половины шкалы, на левую часть нанесены значения показателя преломления, а на правую – содержание сахарозы в процентах.

Передвигая окуляр вниз и вверх по шкале, находят на ней границу светлого и темного полей зрения, совмещают с ней визирные деления (риски), световые блики гасят компенсатором. Рефрактометр снабжен термометром и подключается к водяному термостату поддерживающему 20 °.

Тестовые вопросы по оптическим методам анализа

1. Методы анализа, основанные на способности атомов и молекул вещества, испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение, называются
2. Установить соответствие.
 - а. Атомный спектр ...
 - б. Молекулярный спектр ...
3. Предварительная атомизация пробы требуется в спектроскопических методах анализа
4. Количественный и качественный состав пробы позволяет метод анализа
5. На способности вещества поглощать электромагнитное излучение основаны методы анализа
6. На способности вещества преломлять световое излучение основан метод анализа
7. На способности вещества рассеивать электромагнитное излучение основан метод анализа
8. Атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени основан на способности возбужденных атомов вещества электромагнитное излучение оптического диапазона
9. Интенсивность излучения при прохождении через образец в методе спектрофотометрии
10. В методе фотоколориметрии измеряют
11. Укажите формулу, описывающую закон Бугера-Ламберта - Бера
12. Методом спектрофотокolorиметрии можно определить концентрацию веществ в растворах
13. Температура атомизации пробы в методе атомно-абсорбционного анализа подбирается таким образом, чтобы усилить процессы образования
14. Для атомизации пробы в атомно-абсорбционной спектроскопии используется
15. Лампа с полым катодом в атомно-абсорбционном анализе используется для
16. В методе атомно-эмиссионного анализа аналитический сигнал формируют
17. В методе атомно-абсорбционного анализа аналитический сигнал формируют

18. В атомно-эмиссионном методе фотометрии пламени аналитический сигнал формируют
19. Атомизатор в методе атомно-эмиссионного анализа - это
20. Атомно-эмиссионный метод пламенной фотометрии позволяет определить содержание
21. Методом нефелометрии можно определить концентрацию веществ в растворах
22. Укажите причины, которые могут вызвать отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера
23. При качественной идентификации вещества аналитическим сигналом в спектроскопии является
24. Для атомизации пробы в атомно-эмиссионной спектроскопии используется
25. Температура атомизации пробы в атомно-эмиссионном анализе подбирается таким образом, чтобы оптимизировать и усилить процессы образования
25. Для формирования аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционного анализа используются
26. Длина волны в спектрах
27. Интенсивность линий в спектрах
28. Для возбуждения атомов в атомно-эмиссионном методе используют
29. Для возбуждения атомов в методе атомно-абсорбционной спектроскопии используют
30. Для возбуждения атомов в атомно-эмиссионном методе фотометрии пламени используют
31. Электронное строение атомов и молекул имеет значительные различия, поэтому исследуемую пробу в методах атомной спектроскопии предварительно
32. В атомно-эмиссионном методе анализа регистрируют
33. В атомно-эмиссионном методе фотометрии пламени регистрируют
34. В методе спектрофотометрии регистрируют
35. В молекулярной люминесцентной спектроскопии регистрируют
36. Положение линий в атомном спектре (длина волны) позволяет охарактеризовать
37. Интенсивность (почернение) линий в атомном спектре (длина волны) позволяет охарактеризовать
38. При определении содержания многоядерных ароматических соединений в окружающей среде наиболее чувствительным спектроскопическим методом является
39. Для определения содержания натрия, калия, кальция в образцах агрохимическая служба обычно использует

40. Для определения содержания тяжелых металлов (медь, цинк, свинец, ртуть, кадмий) агрохимическая служба обычно использует
41. Прямое использование метода эмиссионной фотометрии пламени возможно для определена количественного содержания элементов
42. В основе фотометрических методов анализа лежит явление:
43. В основе люминесцентного анализа лежит явление люминесценции. К чему сводится это физическое явление:
44. Спектры люминесценции сложных молекул (в классическом варианте съемки спектров):
45. Качественный эмиссионный спектральный анализ является
46. Возбуждение атомов в методе атомно-эмиссионной спектроскопии осуществляется
47. Спектры атомов имеют структуру
48. В основе метода атомно-эмиссионного спектрального анализа лежит возбуждение
49. При переходе сверху вниз по периодической системе элементов (1л, N8, K, и т.д.) потенциал возбуждения атомов элементов первой группы
50. Квантовый выход люминесценции – это
51. Спектр люминесценции – это
52. Светофильтр — это
53. Основное достоинство люминесцентных методов анализа
54. Катионы, не обладающие собственной люминесценцией, необходимо превратить в комплексные (координационные) соединения, в которых...
55. В схеме флуориметра светофильтров используется
56. Люминесценция - это
57. Правило Стокса – Ломмеля
58. Энергетический выход люминесценции
59. Основное достоинство люминесцентных методов анализа
60. Отличие флуорисценции от фосфорисценции
61. Источники возбуждения молекул определяемого вещества во флуоресцентном анализе
62. Факторы, приводящие к тушению люминесценции
63. Источники возбуждения в фотолюминесценции
64. Аналитическим сигналом при проведении количественного люминесцентного анализа является:
65. Сущность рентгено-флуоресцентного анализа
66. Основной недостаток люминесцентных методов анализа
67. Фотометрические методы анализа основаны
68. Спектры поглощения – это...

8.1. Хроматография

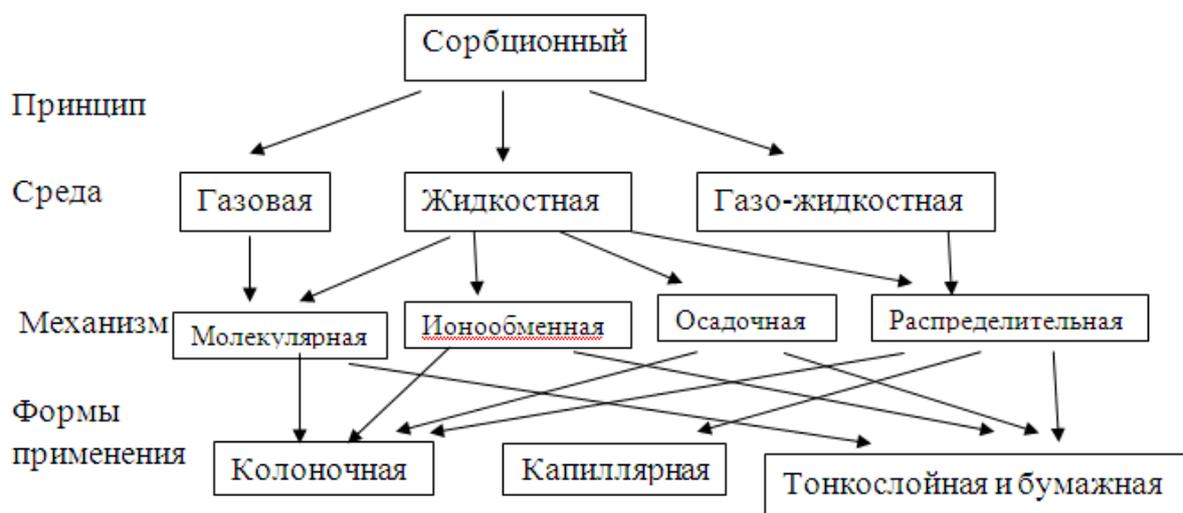
Метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Обычно разделение происходит при прохождении потока смеси зерненого сорбента. При этом даже близкие по составу и строению вещества различно поглощаются сорбентами, происходит избирательная адсорбция, сильно сорбирующиеся вещества поглощаются в верхней части колонки, а слабее сорбирующиеся передвигаются дальше.

Хроматография не только метод разделения. Поскольку хроматографические процессы зависят от природы концентрации веществ, хроматография является важным методом идентификации и определения веществ.

Метод хроматографии создан в 1903 году русским ученым ботаником М. С. Цветом. Таким способом ему удалось разделить хлорофилл на ряд составляющих окрашенных веществ. Михаил Семеновичем были изучены свойства 126 сорбентов для использования в хроматографии.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. Подвижной средой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), неподвижной фазой – твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют носителем. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной, компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Поэтому ее называют сорбентом. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. При перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше.

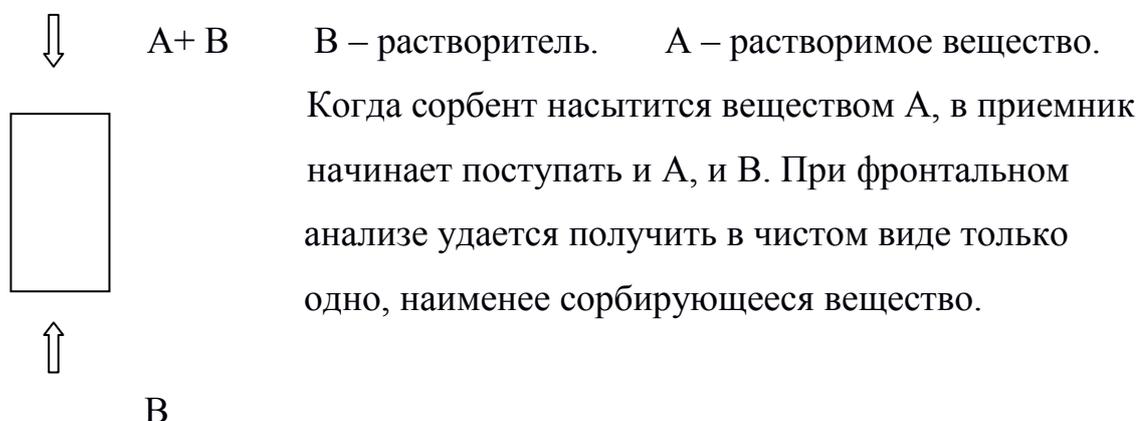
По агрегатному состоянию среды для разделения смеси различают:



Особо стоят ионная и высокоэффективная жидкостная хроматография.

По способу получения хроматограмм хроматографическом анализе различают фронтальный, вытеснительный и элюентный.

а) При фронтальном анализе исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки сорбента. Если раствор содержит вещества А и В (двухкомпонентный), то первым из колонки вытекает чистый растворитель (В).



б) При вытеснительном анализе в колонку вводят порцию раствора, содержащего вещества А и В, которые поглощаются сорбентом. Затем эти компоненты вытесняются более сорбирующимся веществом Д. сначала из колонки вытесняется фракция, содержащая менее сорбируемый компонент В, затем – компонент А. При вытеснительном анализе получают в чистом виде вещества двухкомпонентной (или многокомпонентной) смеси.

с) При элюентном анализе в колонку вводят порцию исследуемого раствора, содержащего несколько компонентов (А, В, С) и непрерывный поток

растворителя. В полученной хроматограмме положение компонентов соответствует их сорбируемости. $A > B > C$, то есть нижняя зона хроматограммы содержит чистое вещество С.

Элюентная хроматограмма состоит из типов, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси. По оси абсцисс откладывают время, а по оси ординат концентрацию вещества.

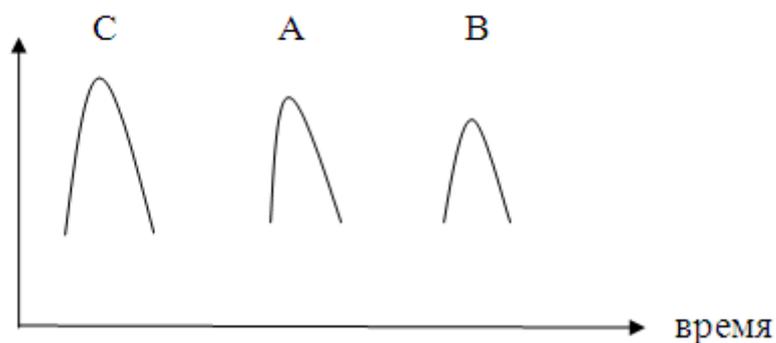


Рисунок 11 - Изменение концентрации анализируемого вещества (А, В, С) во времени

Скорость и полнота разделения веществ зависит от природы подвижной и неподвижной фаз, в частности от их агрегатного состояния. Подвижная фаза может быть газом или жидкостью, в зависимости от этого различают методы газовой и жидкостной хроматографии. Неподвижной фазой может служить твердые вещества и жидкости, соответственно различают методы газо - твердофазные и жидкость - твердофазные и жидкость - жидкостные.

По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают сорбционные методы, основанные на законах распределения и гель - фильтрационные (примыкающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ. Наиболее многочисленная группа сорбционных методов включает: адсорбционные, ионообменные и осадочные.

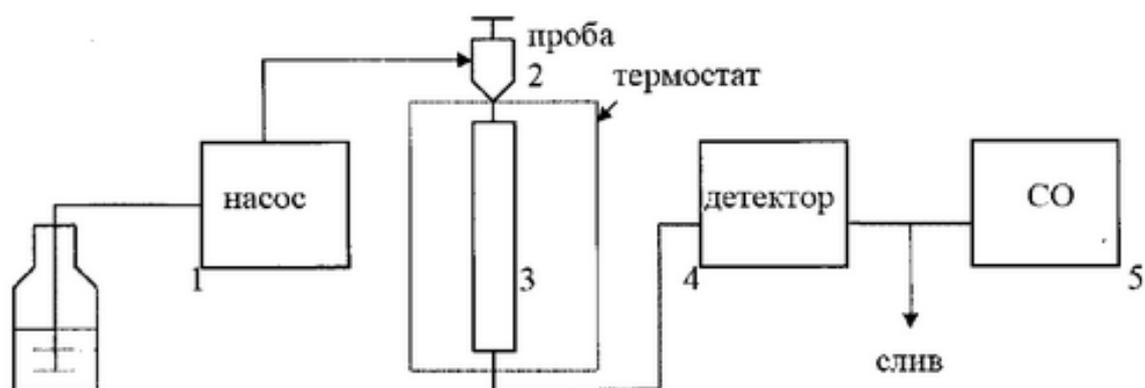
8.2. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография — это хроматография, в которой подвижной фазой является жидкость. Жидкостная хроматография как метод была открыта в 1903 году русским учёным Михалом Цветом. Предложенный Цветом метод жидкостной хроматографии был незаслуженно забыт и почти не применялся более 30 лет.

Применение:

- Жидкостная хроматография важнейший физико-химический метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии. Ее используют для анализа, разделения, очистки и выделения аминокислот, пептидов, белков, ферментов, вирусов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов, гормонов и т. д.; изучения процессов метаболизма в живых организмах лекарственных препаратов; диагностики в медицине; анализа продуктов химического и нефтехимического синтеза, полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефти, сточных вод; изучения изотерм сорбции из раствора, кинетики и селективности хим. процессов.

Схема жидкостного хроматографа



- В химии высокомолекулярных соединений и в производстве полимеров с помощью жидкостной хроматографии анализируют качество мономеров, изучают молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности олигомеров и полимеров, что необходимо для контроля

продукции. Жидкостную хроматографию используют также в парфюмерии, пищевой промышленности, для анализа загрязнений окружающей среды, в криминалистике.

- По механизму разделения веществ хроматографию различают:
- 1 - адсорбционную; 2 - распределительную; 3 – ионообменную; 4 – осадочную.

Адсорбционная хроматография

Основана на различной способности компонентов смеси адсорбироваться в порах твердого носителя. В качестве неподвижной фазы обычно используют твердые активные адсорбенты с частицами малого размера: оксид алюминия, силикагель, цеолиты, целлюлозу, тальк и др.; в качестве подвижной - органические растворители и их смеси.

Применение адсорбционной хроматографии полимеров открывает широкие возможности для исследования макромолекул, в том числе, адсорбции полимеров в их смесях с другими полимерами и наполнителями. Для этого исследуемый адсорбент (наполнитель) помещают в хроматографическую колонку и пропускают через нее раствор полимера; выходящий из колонки раствор собирают в виде отдельных фракций и устанавливают в нем содержание полимера обычными способами. Для определения количества адсорбированного полимера строят вспомогательные кривые, откладывая на оси ординат количество полимера в собранных фракциях, а на оси абсцисс - количество прошедшего раствора, на основании которых можно получить кинетическую кривую адсорбции для каждой концентрации.

Жидкостная распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на различии коэффициентов распределения компонентов анализируемой смеси между

двумя несмешивающимися фазами (жидкость — жидкость, газ — жидкость). При этом одна из них (неподвижная фаза) находится в порах твердого вещества (носителя), а вторая (подвижная фаза) представляет собою другой растворитель, не смешивающийся с первым.

Основоположниками распределительной хроматографии являются английские ученые А. Мартин и Р. Синг (1941). Метод оказал большое влияние на развитие химического анализа, а его авторы в 1952 году были удостоены Нобелевской премии.

Жидкостная ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография (ИХ) является разновидностью жидкостной хроматографии и в аппаратном оформлении ничем не отличается от других видов жидкостной хроматографии. **В основе ионообменной хроматографии лежит процесс обмена между ионами анализируемого раствора (ПФ) и подвижными ионами того же знака ионообменника.**

Ионообменную хроматографию применяют для разделения фенолов, карбоновых кислот, аминсахаров, пуриновых, пиримидиновых и других оснований. Часто иониты используют для предварительного разделения сложных смесей на менее сложные. Ионный обмен используют для очистки натуральных соков от ионов тяжелых металлов. Ионообменные смолы применяют для получения ионообменных мембран.

Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в 1938 г.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Основные элементы установок ТСХ

Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов. По окончании ихроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. В физических способах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

Качественный анализ в ТСХ

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. 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.

Самым надежным является методом свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будут одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение R_f интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента. На практике стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию вместе с анализируемой пробой ихроматографируется в тех же условиях.

Количественный анализ в ТСХ

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, либо после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путем, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.2: Физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов, обучающихся по химико - технол. Спец. – 7-е изд. стереотип. - М.: Дрофа, 2009.-383 с.
2. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии: Учеб. для хим. Спец. Вузов / Л.В.Вилков, Ю.А. Пентин. - М.: Мир: АСТ, 2003.- 683 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. В. А. Рабиновича и Х. М. Рубиной. При участии Т. Е. Алексеевой, Н. Б. Платуновой, В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной, Т. Е. Хрипуновой. - М.: Интеграл-Пресс, 2005. - 240 с.
4. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии/Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А.Золотова.- М.: ВШ, 1999.- 461 с.
5. Ищенко, А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник для вузов в 2 т. Том 2. Издательство: Академия, 2010 г. – 416 с.
6. Волков, А. И. Справочник по аналитической химии / А. И. Волков, И.М. Жарский // Букмастер, 2015. -320 с.