

**Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации**

Технологический институт-филиал ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Ю.Р. Гирфанова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ
КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ**



Димитровград -2021

УДК 543.4
ББК 24.46

Гирфанова Ю.Р. Физико-химические методы анализа продовольственного сырья и продуктов питания: Краткий курс лекций / Ю.Р. Гирфанова - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2021.- 120 с.

Рецензенты: Гафин Мунир Мазгутович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология производства, переработки и экспертизы продукции АПК» ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Физико-химические методы анализа продовольственного сырья и продуктов питания: Курс лекций предназначены для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения по направлению подготовки 35.03.07 «Технология производства и переработки с/х продукции».

Рассматриваются общие вопросы проведения анализа с использованием физико-химических методов, а также теоретические основы и практическое применение оптических и электрохимических методов анализа и методов концентрирования и разделения, имеющих наибольшее практическое значение.

Утверждено
на заседании кафедры «Технология
производства, переработки и экспертизы
продукции АПК»
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ,
протокол № 10 от 11 мая 2021г.

Рекомендовано
к изданию методическим советом
Технологического
института – филиала
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ
Протокол № 10 от 11 мая 2021г.

© Гирфанова Ю.Р., 2021

© Технологический институт – филиал ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Аналитический сигнал

Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава веществ.

Принцип определения химического состава вещества любым методом сводится к тому, что состав вещества определяется по его *свойствам*. Свойства веществ делятся на 2 группы.

1. *Интенсивные свойства* не зависят от количества вещества и не обладают свойством аддитивности (способностью суммироваться). Их используют для целей качественного анализа. При этом свойство только фиксируется. К интенсивным свойствам относятся, *например*, характерный спектр поглощения или испускания, показатель преломления вещества, длина волны или частота линии в спектре и др.

2. *Экстенсивные свойства* зависят от количества вещества и обладают свойством аддитивности. Их используют для целей количественного анализа. При этом основное внимание уделяют измерению свойства вещества в исходном состоянии или после химических превращений. К экстенсивным свойствам относятся, *например*, светопоглощение, интенсивность спектральной линии, показатель преломления раствора и др.

Любое свойство вещества, которое можно использовать для установления качественного или количественного состава объекта, называется **аналитическим сигналом**.

Все методы аналитической химии основаны на *получении и измерении аналитического сигнала* (АС).

Получение аналитического сигнала

Для получения аналитического сигнала используют:

- химические *реакции* различных типов (кисотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования);
- различные *процессы* (осаждение, растворение, экстракция);
- различные *свойства* анализируемых веществ или продуктов реакции (химические, физические, биологические).

Таким образом, в аналитической химии используются все возможности для получения информации о составе вещества, поэтому

для современной аналитической химии характерно большое разнообразие методов анализа.

Классификация методов аналитической химии по принципу получения аналитического сигнала

В зависимости от принципа получения АС все методы аналитической химии делятся на 3 основные группы (рис. 1).

1. *Химические методы анализа* основаны на использовании химических реакций. При этом проводят реакцию, а затем наблюдают аналитический эффект или измеряют аналитический сигнал.

2. *Физические методы анализа* основаны на измерении физических свойств веществ, зависящих от химического состава. При этом наблюдение аналитического эффекта или измерение аналитического сигнала выполняют непосредственно с анализируемым веществом. Химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. Основной упор делают на измерение АС.

3. *Биологические методы анализа* основаны на измерении интенсивности развития микроорганизмов в зависимости от количества анализируемого вещества – аминокислоты, фермента, витамина и т. п. Об интенсивности роста судят по числу выросших колоний или их диаметру.

Кроме того, различают ещё 3 группы комбинированных (переходных) методов анализа (рис. 1).

1. *Физико-химические методы анализа* основаны на измерении физических свойств веществ, которые появляются или изменяются в результате химических реакций. При этом сначала проводят реакцию, а затем измеряют физическое свойство продукта реакции или используют измерение физического свойства в ходе реакции для установления конечной точки титрования.

2. В *биофизических методах анализа* об интенсивности роста колоний микроорганизмов судят по интенсивности помутнения среды, что можно определить с помощью нефелометрии.

3. В *биохимических методах анализа* об интенсивности роста колоний микроорганизмов судят по количеству образовавшейся молочной кислоты (определяется титриметрически), высушенной массе выросших микроорганизмов (определяется гравиметрически).

Химические методы анализа иначе называют *классическими*, а физические и физико-химические методы анализа – *инструменталь-*

ными, т. к. проведение анализа с привлечением этих методов невозможно без использования *измерительной аппаратуры*.

Инструментальные методы анализа – это основные методы современной аналитической химии.



Рис. 1. Классификация методов аналитической химии по принципу получения аналитического сигнала

Классификация инструментальных методов анализа

Наибольшее значение имеют следующие группы инструментальных методов анализа (рис. 2).



Рис. 2. Классификация инструментальных методов анализа

- *Спектральные и другие оптические методы анализа*, основанные на измерении оптических свойств и различных эффектов, наблюдаемых при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.
- *Электрохимические методы анализа*, основанные на измерении электрических параметров.
- *Хроматографические методы анализа*, основанные на использовании сорбции в динамических условиях, применяются для разделения и анализа однородных многокомпонентных смесей.

Измерение аналитического сигнала

Источником информации для химика-аналитика является проба. *Измеренный АС* пробы складывается из *значимых, мешающих и шумовых сигналов* (рис. 3).

Значимые сигналы – это полезные сигналы. При необходимости их надо усилить, используя концентрирование.

Мешающие сигналы – это сигналы от растворителя, реагентов, мешающих веществ пробы. Они накладываются на значимые сигналы, сливаются с ними, поэтому обнаруживаются одновременно с ними. Часто мешающие сигналы необходимо устранить, используя предварительное разделение или маскирование (перевод мешающего компонента в такую форму, которая уже не оказывает мешающего влияния).

Шумовые сигналы – это сигналы, которые не имеют отношения к анализируемому веществу, но накладываются на его собственные сигналы. Они связаны с работой отдельных узлов приборов и электросети. Шумовые сигналы стараются снизить.

Задачи химика-аналитика

Измеренный АС пробы	полезные АС	значимые сигналы	⇒ <i>усилить</i>
	АС фона	мешающие сигналы	⇒ <i>устранить</i>
		шумовые сигналы	⇒ <i>снизить</i>

Рис. 3. Составляющие аналитического сигнала пробы

Таким образом,

$$\text{Полезный АС} = \text{Измеренный АС пробы} - \text{АС фона}$$

Для получения АС, наиболее близкого к истинному, используют различные приёмы. Главным приёмом является *предварительное разделение*. При этом определяемый компонент выделяют в чистом виде. Для учёта мешающих сигналов используется *холостая проба (холостой опыт)*.

Холостая проба содержит все компоненты, кроме определяемого. Она должна быть проведена через все стадии анализа. Сигнал холостой пробы вычитается из общего сигнала.

С измерением аналитического сигнала связаны отличительные особенности инструментальных методов анализа по сравнению с классическими методами:

1. Необходимость *предварительной калибровки шкалы приборов* с помощью эталонов.

Эталон – это образцы, состав которых точно известен.

Химические методы анализа, в отличие от инструментальных, являются безэталонными и позволяют непосредственно определять содержание вещества в пробе.

2. Обязательное *проведение холостой пробы* для устранения мешающего влияния примесей.

3. Необходимость *снижения шумов*, искажающих показания.

Зависимость аналитического сигнала от количественного состава пробы

Количественный анализ вещества любым инструментальным методом основан на зависимости величины АС от концентрации определяемого компонента. Эта зависимость называется *уравнением связи* и в общем виде может быть представлена как

$$I = f(C),$$

где I – величина АС;

C – концентрация вещества.

Вид этой зависимости может быть линейным, логарифмическим и т. д. Удобнее всего использовать *линейную зависимость*:

$$I = kC,$$

или

$$I = kC + b,$$

где k – коэффициент чувствительности (константа, которая характеризует молярное свойство);

b – величина АС холостой пробы (при $C = 0$).

Графическая зависимость $I = f(C)$ называется *градуировочным графиком* (рис. 4) и представляет собой прямую, выходящую из начала координат (1) или отсекающую на оси ординат отрезок, равный b (2). В обоих случаях тангенс угла наклона графика (α) равен коэффициенту чувствительности: $\operatorname{tg}\alpha = k$.

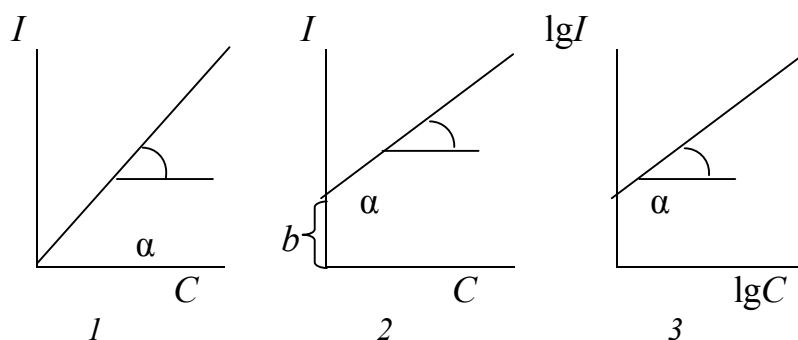


Рис. 4. Градуировочные графики для уравнений связи: $1 - I = kC$; $2 - I = kC + b$; $3 - I = kC^n$ (в билигарифмической системе координат)

Если зависимость $I = f(C)$ нелинейна, то стараются превратить ее в линейную. Например, если уравнение связи имеет вид $I = kC^n$, то его логарифмируют:

$$\lg I = \lg k + n \lg C.$$

В этом случае градуировочный график строят в *билогарифмической системе координат* (рис. 4, 3).

Приёмы определения неизвестной концентрации в инструментальных методах анализа

Для определения неизвестной концентрации вещества по величине АС химики-аналитики используют несколько *прямых* и *косвенных приёмов*, общих для всех физических и физико-химических методов анализа.

Прямые приёмы (рис. 5) основаны на использовании зависимости $I = f(C)$. Они требуют наличия эталонов, могут быть графическими и расчётными.

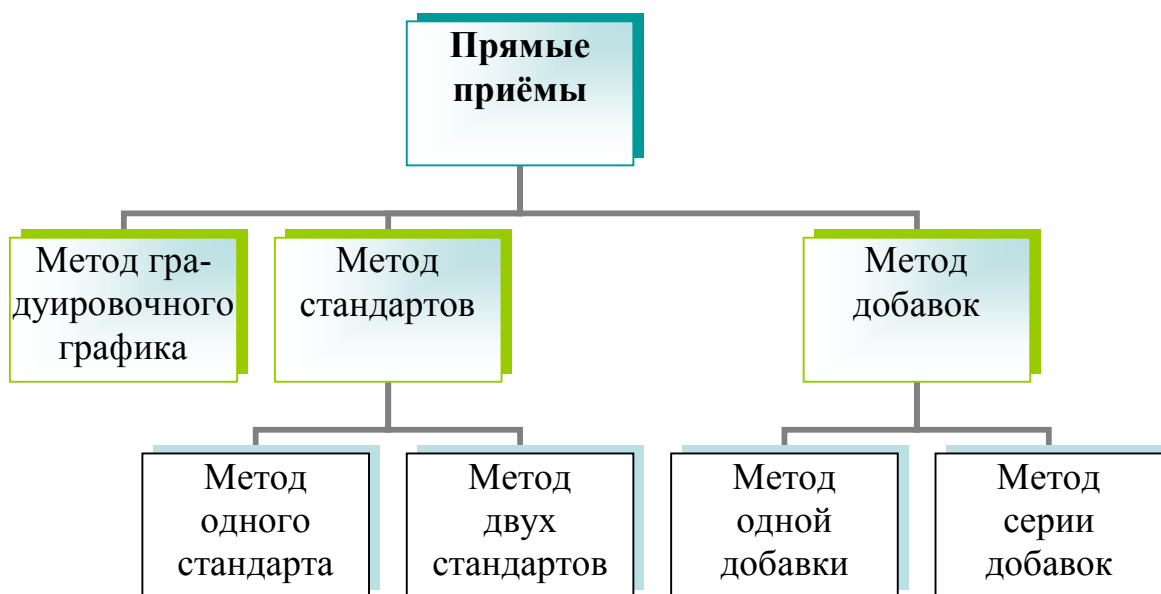


Рис. 5. Прямые приёмы определения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала

Косвенные приёмы (*инструментальное титрование*) основаны на измерении АС в ходе титрования. Они не требуют наличия эталонов. Кривую титрования строят в координатах «АС – объём титранта».

Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика – это графический приём нахождения неизвестной концентрации (C_x) по величине аналитического сигнала пробы (I_x).

Для проведения анализа готовят серию стандартных растворов, измеряют величины АС этих растворов и строят градуировочный график $I = f(C)$ (рис.6).

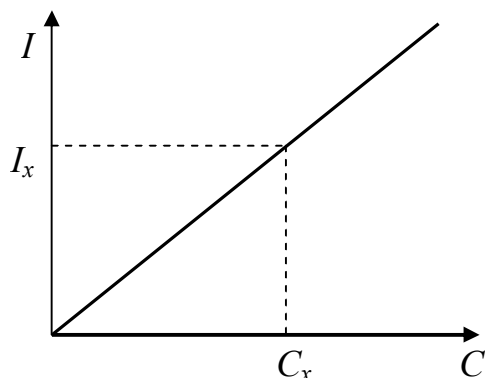


Рис. 6. Определение неизвестной концентрации методом градуировочного графика.

Затем в точно таких же условиях измеряют аналитический сигнал пробы I_x и по графику определяют концентрацию анализируемого вещества в пробе C_x .

Особенности метода:

- желательно, чтобы график был линейен, т. к. нелинейность градуировочного графика снижает точность проведения анализа;
- желательно, чтобы график выходил из начала координат;
- график надо периодически проверять, а при замене каких-либо реагентов, растворов, приборов, условий проведения анализа – построить заново;
- в случае большого разброса точек надо применять метод наименьших квадратов, а не строить график «на глаз», особенно при работе с малыми концентрациями.

Метод стандартов (метод молярного свойства)

Метод стандартов – это расчётный приём нахождения неизвестной концентрации. Он имеет две разновидности (рис. 5).

1. *Метод одного стандарта.* Для проведения анализа готовят один стандартный раствор с концентрацией определяемого вещества

$C_{ст}$, затем измеряют величины АС этого раствора ($I_{ст}$) и пробы (I_x) в одинаковых условиях.

Исходя из того, что $I_x = kC_x$ и $I_{ст} = kC_{ст}$, получаем:

$$k = \frac{I_x}{C_x} = \frac{I_{ст}}{C_{ст}}.$$

Отсюда выводим формулу, по которой рассчитывают неизвестную концентрацию:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{I_x}{I_{ст}}.$$

2. *Метод двух стандартов (ограничивающих растворов)*. Для проведения анализа готовят серию стандартных растворов и измеряют величины АС этих растворов и пробы в одинаковых условиях. Затем выбирают два стандартных раствора – «ограничивающие растворы» – так, чтобы $C_1 < C_x < C_2$ и $I_1 < I_x < I_2$. Расчёт неизвестной концентрации проводят по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (I_x - I_1)}{(I_2 - I_1)}.$$

Особенность метода: оба варианта метода можно применять только в том случае, когда зависимость $I = f(C)$ является линейной.

Метод добавок

Сущность метода добавок заключается в том, что сначала измеряют АС пробы (I_x), а затем – АС той же пробы с добавкой стандартного раствора определяемого вещества ($I_{x+ст}$). Метод имеет две разновидности (рис. 4).

1. *Метод однократной добавки* является расчётным. Неизвестную концентрацию рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст}^0 \cdot V_{ст}}{V_{ст} + V_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x},$$

где $C_{ст}^0$ – исходная концентрация стандартного раствора;
 $V_{ст}$ – объём стандартного раствора, добавленный к пробе;
 V_x – объём пробы.

2. *Метод серии добавок* является графическим. Для проведения анализа измеряют величины АС пробы и нескольких растворов той же пробы с добавками стандартного раствора. Строят график в координатах «Аналитический сигнал – концентрация добавки» и по нему находят C_x как величину отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс (рис. 7).

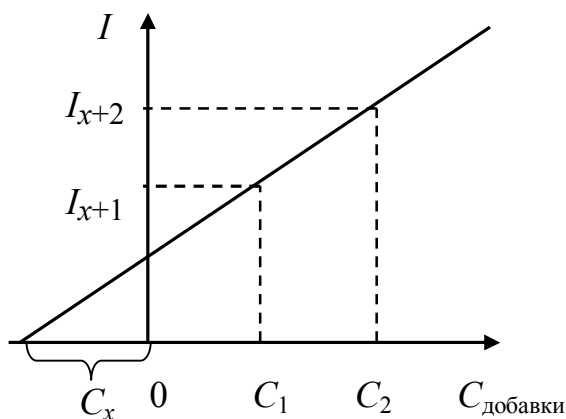


Рис. 7. Определение неизвестной концентрации методом добавок

Особенности метода:

- метод добавок можно применять только в том случае, когда зависимость $I = f(C)$ является линейной;
- чаще всего метод добавок используют при анализе проб сложного состава, т. к. прирост АС при добавке стандартного раствора связан только с определяемым компонентом, а сигналы от мешающих компонентов пробы остаются постоянными.

Инструментальное титрование

При проведении анализа с использованием инструментального титрования измеряют какое-либо свойство раствора в процессе титрования. *Кривые титрования* получаются разными в зависимости от измеряемой величины.

1. *Линейные кривые титрования* получают, если АС линейно меняется при изменении концентрации вещества в растворе. К таким сигналам относятся, *например*, светопоглощение, сила тока, электрическая проводимость и др. Объём в точке эквивалентности (т. э.) находят по излому кривой (рис. 8).

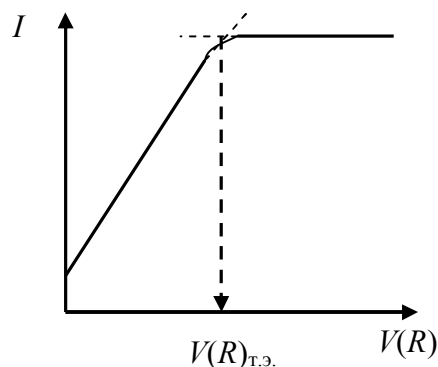


Рис. 8. Линейная кривая титрования

2. *Логарифмические кривые титрования* получают, если АС связан с логарифмом концентрации вещества в растворе. К таким сигналам относятся, *например*, потенциал, рН и др. Точку эквивалентности находят по перегибу кривой (рис. 9).

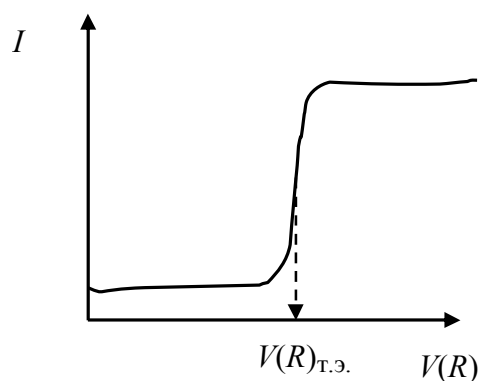


Рис. 9. Логарифмическая кривая титрования

В любом случае после построения кривой титрования и определения с её помощью объёма титранта, который потребовался для достижения т. э., расчёт результатов анализа проводят по закону эквивалентов.

Метрологические характеристики инструментальных методов анализа

Важнейшими метрологическими характеристиками любого из физических или физико-химических методов анализа являются чувствительность, предел определения, точность, правильность, воспроизводимость и селективность.

Чувствительность метода характеризует изменение АС при изменении концентрации вещества.

Чем больше меняется величина сигнала при изменении концентрации, тем чувствительнее метод. Количественной мерой чувствительности служит коэффициент чувствительности S :

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta C},$$

т. е. S численно равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой (рис. 4): $S = \operatorname{tg}\alpha$.

Чувствительность инструментальных методов анализа гораздо выше чувствительности классических методов из-за применения регистрирующих приборов. *Например*, чувствительность титриметрического метода составляет 10^{-1} %, гравиметрического – 10^{-2} %, фотометрических методов – 10^{-3} – 10^{-5} %, а чувствительность современных инструментальных методов достигает 10^{-10} %.

На чувствительность метода влияют следующие факторы.

1. Интенсивность АС. Чем более интенсивным является измеряемое свойство, тем чувствительнее метод.

Например, преломление светового луча является малоинтенсивным свойством, поэтому основанный на его измерении метод – рефрактометрия – обладает малой чувствительностью. Значит, его можно использовать только для анализа концентрированных растворов.

Поглощение света веществом и интенсивность излучения вещества в пламени, наоборот, являются высокоинтенсивными свойствами, поэтому основанные на их измерении методы – абсорбционная и эмиссионная спектроскопия – обладают очень высокой чувствительностью и позволяют проводить определение веществ при их микроконцентрации в растворе.

2. Чувствительность детекторов сигнала в приборе. Чем больше чувствительность детектора сигнала, тем больше чувствительность метода. С этой целью, *например*, в оптических приборах часто применяют фотоумножители, позволяющие усилить сигнал.

Предел определения ($C_{\min, P}$) – это минимальная концентрация, которую можно определить данным методом с доверительной вероятностью P :

$$C_{\min, P} = \frac{I_{\min} - \overline{I_{\text{хол}}}}{S},$$

где $C_{\min, P}$ – предел определения;
 I_{\min} – минимальное значение АС, которое можно измерить на данном приборе;
 $\overline{I_{\text{хол}}}$ – среднее значение АС холостой пробы;
 S – коэффициент чувствительности.

В инструментальных методах анализа предел определения в зависимости от метода составляет 10^{-5} – 10^{-10} %, что соответствует содержанию вещества в пробе на уровне 10^{-6} – 10^{-15} г. Предел определения в химических методах анализа обычно превышает 10^{-3} %.

Точность – это собирательная характеристика метода, включающая его правильность и воспроизводимость.

Её характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения (%). Обычно более чувствительные методы имеют меньшую точность, поскольку их используют при очень низких концентрациях. В связи с этим точность инструментальных методов анализа (более чувствительных) составляет в среднем 2–5 %, а точность химических методов (менее чувствительных) – 0,1–0,5 %.

Правильность характеризует близость полученного и истинного значений АС (рис. 10).

Количественной мерой правильности служит систематическая погрешность. В инструментальных методах анализа, в отличие от химических, использование приборов является дополнительным источником систематических погрешностей.

Воспроизводимость отражает случайные ошибки измерения и показывает степень разброса параллельных (повторных) измерений (рис. 10).

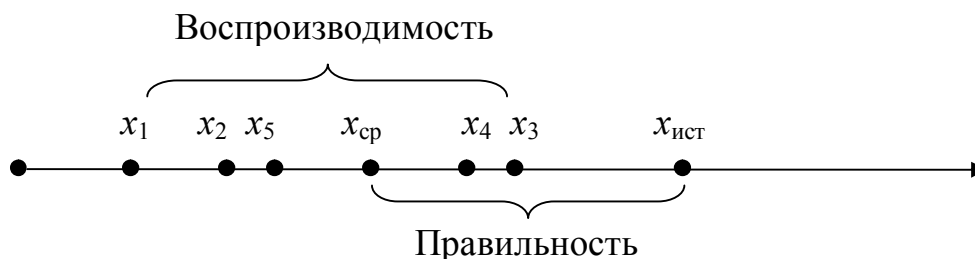


Рис. 10. Правильность и воспроизводимость анализа

В инструментальных методах анализа, в отличие от химических, на воспроизводимость результатов дополнительно влияет стабильность работы приборов.

Селективность (избирательность) характеризует возможность определения нужного компонента без помех со стороны других компонентов пробы.

Различные инструментальные методы анализа имеют разную селективность. *Например*, фотометрия пламени является очень селективным методом, а рефрактометрия – неселективным, поэтому её используют только при анализе индивидуальных веществ или простых смесей, состоящих из 2–3 компонентов.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании процессов, которые протекают на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве.

Аналитическим сигналом в ЭХМА может служить любой электрический параметр, связанный с составом раствора и концентрацией вещества в нём, *например*, потенциал (E), сила тока (I), сопротивление (R), электрическая проводимость (W), количество электричества (Q).

Названия конкретных методов чаще всего связаны с измеряемыми электрическими параметрами: потенциометрия, амперометрия, кондуктометрия и т. д.

Основные узлы приборов электрохимических методов анализа

Приборы электрохимических методов анализа, несмотря на всё их многообразие, содержат одни и те же *основные узлы*: электрохимическую ячейку, устройство для измерения электрического параметра и внешние металлические проводники.

Электрохимическая ячейка – это сосуд с раствором электролита, в который погружены 2–3 электрода.

Существует 3 типа электрохимических ячеек (рис. 11).



Рис. 11. Типы электрохимических ячеек

Гальванические элементы используются в потенциометрии, *кондуктометрические ячейки*, в которых электроды выполняют одинаковую функцию, – в кондуктометрии. В методах, основанных на протекании электролиза, применяются *электролитические ячейки*.

В качестве *устройств для измерения электрических параметров* служат микроамперметры (измерение силы тока I), милливольтметры (измерение разности потенциалов E), мосты переменного тока (измерение сопротивления R), кондуктометры (измерение электрической проводимости W) и др.

Внешние металлические проводники осуществляют связь электрохимической ячейки с устройством для измерения электрического параметра.

Химику-аналитику для характеристики прибора электрохимических методов анализа надо обязательно ответить на два вопроса:

- Какая ячейка используется для измерений ?
- Какой аналитический сигнал измеряется ?

1.1 КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрия является старейшим, самым простым и наименее селективным из электрохимических методов анализа. Метод возник в 1885 г., когда Кольрауш выяснил зависимость электропроводности от концентрации. В 1923 г. метод вошёл в практику аналитических лабораторий (Кольтгоф), а в 60-ые гг. XX в. появились первые кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора:

$$W = \frac{1}{R},$$

где W – электропроводность раствора;
 R – сопротивление раствора.

Таким образом, аналитическим сигналом могут служить либо электропроводность раствора, либо его сопротивление. Сигнал формируется в межэлектродном пространстве и возникает за счёт:

- диссоциации молекул на ионы;
- миграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

По этой причине методом кондуктометрии можно анализировать только растворы электролитов.

По способу выполнения различают *прямую кондуктометрию* и *косвенную (кондуктометрическое титрование)*.

Основные узлы приборов

В кондуктометрии используется *кондуктометрическая ячейка*.

Кондуктометрическая ячейка – это стеклянный сосуд с двумя идентичными электродами, выполняющими одинаковые функции, между которыми находится раствор электролита.

Геометрическая форма сосуда влияет на измеряемую величину, т. к. растворы являются трёхмерными проводниками. Важнейшая характеристика кондуктометрической ячейки – это *константа ячейки* (сосуда) θ :

$$\theta = \frac{l}{S},$$

где l – расстояние между электродами;
 S – площадь поверхности электродов.

Электроды изготавливают из платины, платинированной платины (платина, покрытая платиновой чернью) или нержавеющей стали. Они должны быть одинаковыми, инертными, параллельно расположенными, жёстко закреплёнными ($l = \text{const}$), с одинаковой площадью поверхности ($S = \text{const}$).

В качестве измерительных приборов используют *кондуктометры* (измерение электропроводности) или *мосты переменного тока* (измерение сопротивления).

В зависимости от частоты переменного тока различают *низкочастотную* (50 Гц) и *высокочастотную* (> 1 МГц) кондуктометрию.

Удельная электропроводность как аналитический сигнал

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами с площадью $S = 1$ см² и расстоянием между ними $l = 1$ см.

Единица измерения χ – См/см.

χ – аддитивная величина, она определяется наличием всех ионов в растворе:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot (z_+ \lambda_+ + z_- \lambda_-),$$

где α – степень диссоциации;

C – концентрация, моль экв/см³;

z_+ и z_- – заряды ионов;

λ_+ и λ_- – подвижности ионов.

Таким образом, аналитический сигнал не избирателен, поэтому по величине АС нельзя:

- получить информацию о качественном составе раствора;
- определить содержание вещества в смеси.

Величину χ измеряют непосредственно (кондуктометр) или рассчитывают по результатам измерения сопротивления R (мост переменного тока):

$$\chi = \frac{\theta}{R},$$

где θ – константа ячейки.

Факторы, влияющие на АС:

1. *Природа электролита:*

- степень диссоциации (α): чем больше α , тем больше χ ;
- подвижности ионов электролита (λ_+ и λ_-): чем больше λ_{\pm} , тем больше χ ;

2. *Природа растворителя:*

- диэлектрическая проницаемость (ϵ): чем больше ϵ , тем больше χ (т. к. увеличивается α);
- вязкость (η): чем больше η , тем меньше χ (т. к. уменьшаются подвижности ионов λ_{\pm});

3. *Температура (t°):* чем больше t° , тем больше χ (т. к. увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации α , а также уменьшается η).

Следовательно, измерения надо проводить при ***постоянной температуре***.

4. *Концентрация электролита (C):*

- в разбавленных растворах зависимость $\chi = f(C)$ – линейная; в концентрированных – наблюдаются отклонения от линейности (рис. 12).

Причины отклонений от линейности в области больших концентраций:

- уменьшение скорости движения ионов из-за усиления межмолекулярных взаимодействий;

- для сильных электролитов – усиление тормозящих эффектов (*электрофоретического* и *релаксационного*);
- для слабых электролитов – уменьшение α ;
- увеличение η ;
- ассоциация ионов в ионные пары, которые не проводят ток.

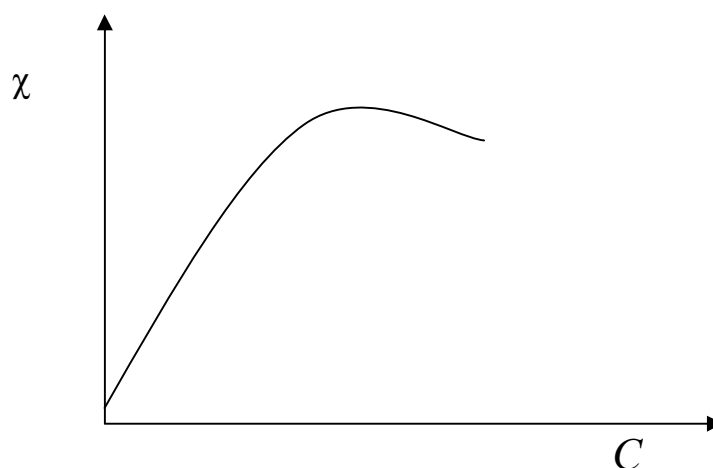


Рис. 12. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Следовательно, измерения надо проводить в *разбавленных* растворах.

Эквивалентная электропроводность и подвижность ионов

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль экв электролита, измеренная при расстоянии между электродами $l = 1$ см.

Единица измерения λ – См·см²/моль экв.

λ нельзя измерить, её рассчитывают:

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C},$$

где C – молярная концентрация эквивалента.

Факторы, влияющие на λ :

1. *Природа электролита:*

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-),$$

где α – степень диссоциации;
 λ_+ и λ_- – подвижности ионов:

$$\lambda_{\pm} = F \cdot U_{\pm}$$

где F – число Фарадея;
 U_{\pm} – скорости движения ионов.

В разбавленных растворах при $C \rightarrow 0$ степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$, следовательно:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (\text{закон независимого движения ионов, уравнение Кольрауша}),$$

где λ^0 – предельная электропроводность (при бесконечном разбавлении);
 λ_+^0 и λ_-^0 – предельные подвижности ионов (индивидуальные характеристики ионов, приведены в таблицах).

2. *Температура* (t^0): чем больше t^0 , тем больше λ .

3. *Концентрация электролита* (C): чем больше C , тем меньше λ .

Для разбавленного раствора сильного электролита при $z_{\pm} = 1$:

$$\lambda = \lambda^0 - B\sqrt{C} \quad (\text{уравнение Онзагера}),$$

где B – константа.

Как видно из уравнения Онзагера, для получения линейной зависимости лучше всего строить график в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 13).

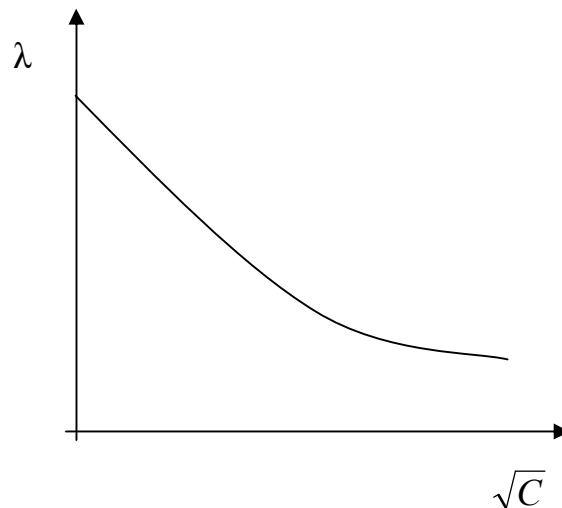


Рис. 13. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

При этом:

- в разбавленных растворах зависимость $\lambda = f(\sqrt{C})$ – линейная;
- в концентрированных – наблюдаются отклонения от линейности по тем же причинам, что и для χ .

Прямая кондуктометрия

Сущность метода *прямой кондуктометрии* заключается в том, что концентрацию вещества определяют по результатам измерения электрической проводимости (или сопротивления). При этом используют два приёма нахождения неизвестной концентрации:

- *Метод градуировочного графика.* График строят в координатах $\chi - C$. Он линеен в небольшом диапазоне концентраций.
- *Расчётный метод.* Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае при $C \rightarrow 0$:

$$C = \frac{1000\chi}{\lambda^{\circ}} = \frac{1000\chi}{\lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}}$$

Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине χ и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину аналитического сигнала вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то применение метода ограничено из-за малой селективности. Чаще всего его привлекают для решения следующих задач:

- анализ бинарных смесей вода – электролит;
- определение общего содержания электролитов в растворе (например, определение солей в минеральной, морской, речной воде);
- контроль качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод !);
- контроль качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин);
- контроль качества технической воды, используемой в ряде производств – тонкие химические производства, фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), технология водоочистки, оценка загрязнённости сточных вод;
- оценка чистоты органических растворителей (после экстракции)

- примесей водой);
- определение жёсткости воды;
- определение влаги в техническом сырье;
- динамический контроль химических, текстильных, пищевых производств (т. к. метод легко поддается автоматизации);
- анализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом).

Преимуществами метода являются простота, высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/л) и достаточная точность (2 %), а недостатком – малая селективность.

Особенность метода: при проведении прямых кондуктометрических измерений необходимо предварительно определять константу ячейки θ , поскольку удельная электрическая проводимость (χ) даже при $l = 1$ см и $S = 1$ см² не равна электрической проводимости (W), а лишь пропорциональна ей:

$$\chi = \theta \cdot W = \theta / R,$$

вследствие того, что электричество проводят не только ионы, заключённые в объёме между электродами с площадью 1 см² и расстоянием между ними 1 см.

Чтобы найти константу ячейки, измеряют сопротивление (R) стандартных растворов электролитов (KCl или NaCl) с известной удельной электрической проводимостью при нескольких концентрациях. Затем, используя справочные данные, рассчитывают θ :

$$\theta = \chi \cdot R.$$

Кондуктометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что измеряют электрическую проводимость раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Кривая титрования является линейной (рис. 14). По её излому определяют объём титранта в т. э. и проводят расчёт результатов анализа по закону эквивалентов.

В кондуктометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции в водных и неводных растворах. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) используют реже, поскольку:

- для протекания ОВР надо создавать определённые условия, *например*, добавлять сильную кислоту, вспомогательные растворы. В ре-

зультате в растворе оказывается много посторонних ионов, в т.ч. аномально подвижных ионов H^+ . На фоне значительного сигнала от посторонних ионов трудно зафиксировать небольшие изменения АС в ходе титрования.

- многие ОВР протекают медленно, а ускорить их путём нагревания не представляется возможным, т. к. температура влияет на величину электропроводности.
- подвижности ионов, образованных одним элементом, но в разных степенях окисления, мало различаются. Например, $\lambda^0(1/2Fe^{2+}) = 53,5$, $\lambda^0(1/3Fe^{3+}) = 68,0$.

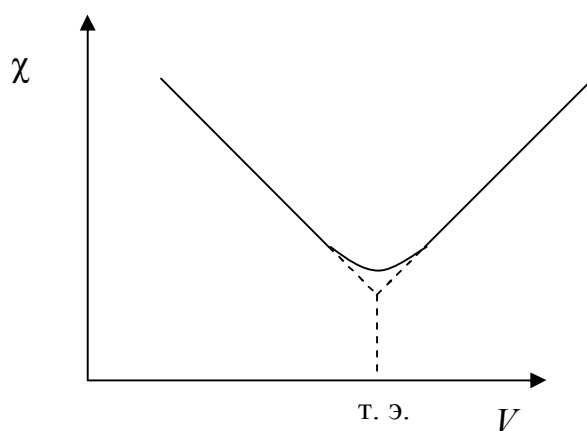


Рис. 14. Кривая кондуктометрического титрования

Для проведения кондуктометрического титрования необходимо правильно выбрать реакцию и титрант: подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции, должны значительно различаться между собой.

Кривые кондуктометрического титрования

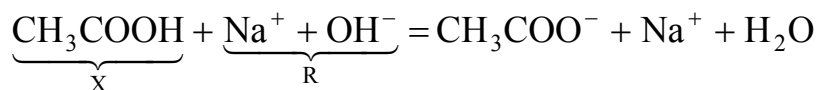
В ходе титрования электропроводность будет заметно меняться, если вводить или удалять ионы с высокой подвижностью.

Чаще всего продуктом реакции является слабый электролит (кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование) или малорастворимое соединение (реакция осаждения). Если принять это во внимание и воспользоваться табличными величинами λ_{\pm}^0 , то можно спрогнозировать вид кривой титрования.

Вид кривых кондуктометрического титрования может быть различным. Он обусловлен следующими факторами.

1. *Изменение числа ионов в титруемом растворе и числа зарядов в нём в ходе титрования.*

Рассмотрим кривую титрования слабой одноосновной кислоты CH_3COOH (титруемое вещество X, находится в сосуде для титрования) раствором NaOH (титрант R, приливается из бюретки):



Как видно из уравнения реакции, в ходе титрования число зарядов увеличивается (исходное вещество – слабый электролит, среди продуктов есть два иона). Значит, электропроводность при титровании будет возрастать.

До начала титрования в растворе содержится мало ионов, т. к. CH_3COOH слабо диссоциирует, поэтому значение χ должно быть невелико. В процессе титрования до т. э. образуется соль – сильный электролит. За счёт этого в растворе появляются ионы CH_3COO^- и Na^+ , причём по мере приближения к т. э. ионов становится больше. Следовательно, электропроводность будет возрастать. После т. э. при добавлении избытка титранта в растворе появляются ионы Na^+ и очень подвижные ионы OH^- во всё больших и больших количествах, поэтому χ будет возрастать более резко (рис. 15).

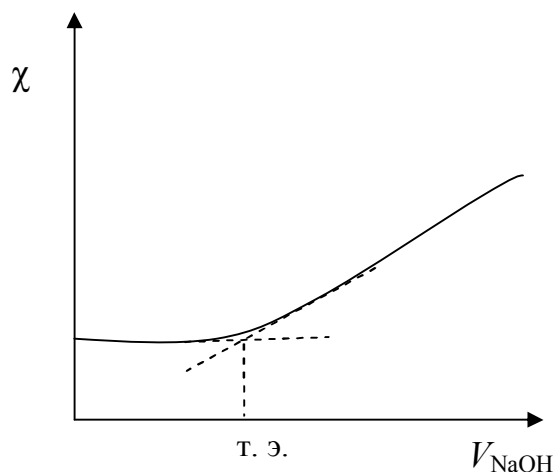
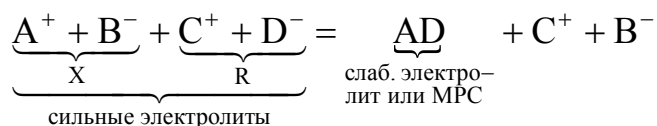


Рис. 15. Кривая кондуктометрического титрования слабой одноосновной кислоты CH_3COOH раствором щёлочи NaOH

2. Подвижность ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции.

В общем случае при титровании протекает реакция, в ходе которой образуется слабый электролит или малорастворимое соединение (МРС):



Как видно из уравнения реакции, в ходе титрования число зарядов в титруемом растворе не изменяется, их по два с каждой стороны.

В этом случае ход кривой зависит от соотношения подвижностей ионов. Так, в процессе титрования до т. экв. ионы A^+ , которые находились в растворе, связываются в молекулы слабого электролита или образуют малорастворимое соединение AD . С другой стороны, из бюретки в раствор поступает эквивалентное количество ионов C^+ . Электропроводность в ходе титрования до т. экв. будет меняться следующим образом (рис. 16):

- если $\lambda_{A^+}^0 > \lambda_{C^+}^0$, то χ уменьшается;
- если $\lambda_{A^+}^0 \approx \lambda_{C^+}^0$, то χ остаётся постоянной;
- если $\lambda_{A^+}^0 < \lambda_{C^+}^0$, то χ увеличивается.

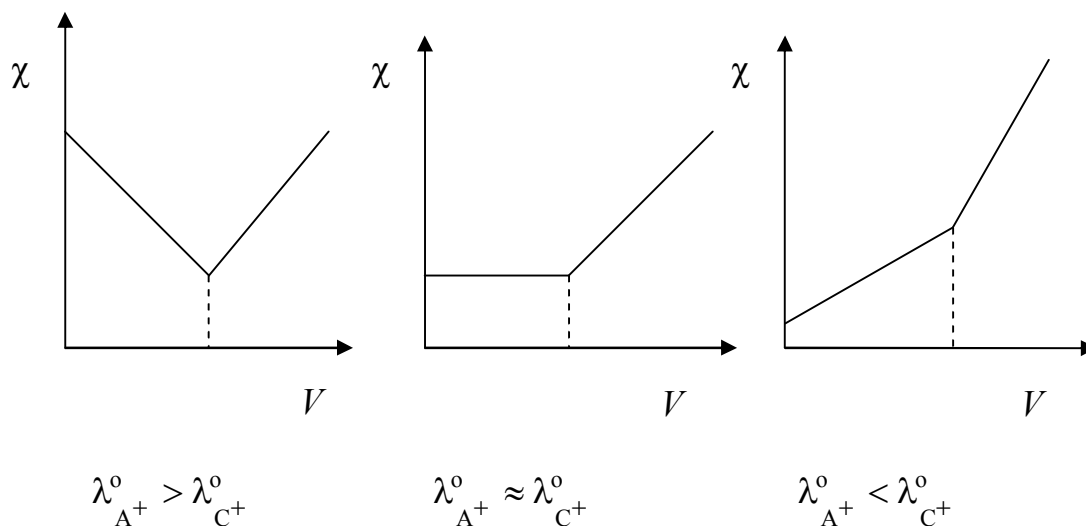


Рис. 16. Вид кривых кондуктометрического титрования в зависимости от соотношения подвижностей ионов

После т. экв. во всех трёх рассмотренных случаях электропроводность возрастает вследствие добавления избытка титранта – сильного электролита.

Факторы, влияющие на чёткость излома на кривых кондуктометрического титрования

Часто излом на кривых кондуктометрического титрования получается нечётким, закруглённым. В этом случае для нахождения объёма титранта в к. т. т. приходится делать графические построения – продлевать линейные участки кривой и находить точку их пересечения (см. рис.14, 15).

На чёткость излома влияют следующие факторы.

1. Концентрация титруемого вещества и титранта (общий фактор для всех типов реакций): чем меньше концентрация, тем менее чёткий излом.

2. В кислотно-основном титровании – *сила кислоты или основания*: чем меньше константа диссоциации, тем менее чёткий излом.

3. В комплексометрическом титровании:

- *устойчивость комплекса* (чем $< K_{уст}$, тем менее чётким получается излом из-за диссоциации комплекса);
- *присутствие буферного раствора*, который связывает очень подвижные ионы H^+ .

4. В осадительном титровании:

- *растворимость осадка* (чем $> ПР$, тем менее чётким получается излом из-за растворения осадка);
- *постоянство состава осадка*;
- *скорость образования осадка*;
- *чистота осадка*, который может быть загрязнён за счёт соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм).

1.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Метод возник в 1893 г., когда немецкий химик Р. Беренд впервые провёл потенциометрическое титрование.

Потенциометрический метод анализа основан на зависимости равновесного электродного потенциала (E) от активности (a) или концентрации (C) вещества в растворе.

Для измерений необходимо составить *гальванический элемент* из подходящего *индикаторного электрода* и *электрода сравнения*, а

также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода. В качестве таких приборов используют:

- *потенциометр* (для особо точных измерений);
- *электронные вольтметры, рН-метры, иономеры* – современные потенциометры заводского типа с электронными усилителями тока. Выпускаются серийно. Шкалы калиброваны: мВ, ед. рН, ед. рХ.

Способы проведения анализа в потенциометрии

По способу выполнения анализа различают *прямую потенциометрию* и *потенциометрическое титрование*.

1. *Прямая потенциометрия*. Измеряют ЭДС гальванического элемента и по зависимости $E = f(a)$ находят активность иона графическим или расчётным способом. При этом используют:

- метод градуировочного графика;
- метод добавок;
- метод концентрационного элемента.

Точность метода составляет 2–10 %. В аналитической химии его применяют для определения рН, содержания катионов и анионов с использованием ионоселективных электродов (ионометрия).

2. *Потенциометрическое титрование*. Измеряют ЭДС в процессе титрования, затем строят кривую титрования. По ней определяют объём титранта в точке эквивалентности (т. э.) и рассчитывают результат анализа по закону эквивалентов.

Точность метода составляет 0,1–0,5%. Используют реакции всех типов: кислотно-основные реакции, ОВР, реакции осаждения и комплексообразования. Метод удобен для титрования окрашенных и разбавленных растворов, а также смесей веществ.

Для нахождения т. э. используют 4 графических способа (рис. 17):

- *по интегральной кривой титрования (а)* – наиболее простой способ. Проводят 3 касательные (к двум пологим участкам кривой и к скачку), затем полученный между двумя точками пересечения отрезок делят пополам и опускают перпендикуляр на ось абсцисс.
- *по дифференциальной кривой титрования (б)* – более точный способ.
- *по второй производной (в)* – используется для более точного определения т. э. в случае асимметричного или малого скачка. Соединяют концы ветвей графика. На пересечении этой прямой с осью абсцисс находят т. э.

- по кривой в координатах $\Delta V/\Delta E - V(R)$ (метод Грана) (г) – используется для разбавленных растворов.

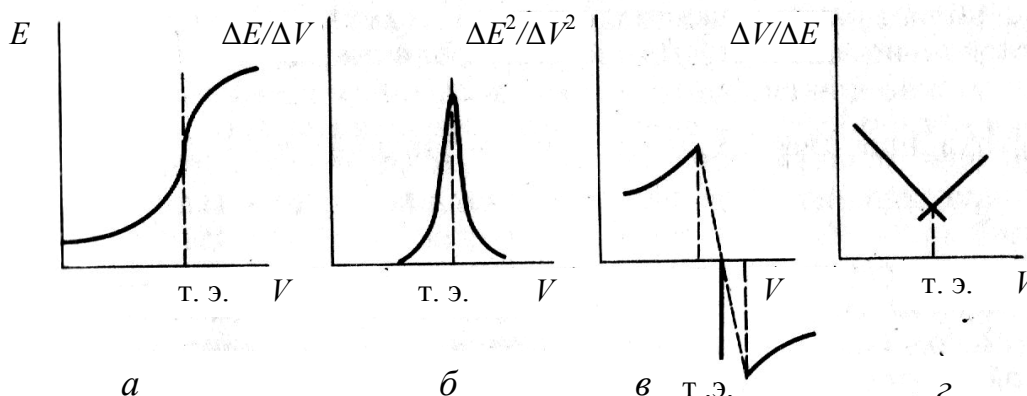


Рис. 17. Графические способы определения т. э.

Электроды в потенциометрии. Назначение

Электроды, которые используются в потенциометрии, различаются по назначению и по принципу действия.

В зависимости от назначения электроды бывают *индикаторными* или *электродами сравнения*.

Индикаторный электрод – это электрод, потенциал которого зависит от активности или концентрации определяемых ионов.

Требования к индикаторным электродам.

1. Электрод должен *обратно* реагировать на изменение активности или концентрации определяемых ионов.
2. Потенциал его должен устанавливаться *быстро*. Это особенно важно при проведении потенциометрического титрования.
3. Электрод *не должен влиять* на состав раствора. *Например*, часто используемый платиновый электрод может катализировать протекание некоторых реакций.
4. Электрод должен быть *химически устойчив* по отношению к веществам, находящимся в растворе. *Например*, цинковый электрод в кислых растворах может растворяться.
5. Электрод должен быть *неполяризуемым*, т. е. его потенциал не должен меняться при протекании тока.
6. Электрод должен иметь простую конструкцию.

Электрод сравнения – это электрод, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода (т. е. он нужен для измерения ЭДС гальванического элемента).

Требования к электродам сравнения.

1. Потенциал электрода должен оставаться *постоянным* и не зависеть от состава анализируемого раствора.
 2. Электрод должен иметь *низкое сопротивление*.
- Остальные требования к электроду сравнения – такие же, как в п. 3–6 требований к индикаторному электроду.

Электроды в потенциометрии. Принцип действия

В зависимости от принципа действия различают *электронообменные (металлические)* и *мембранные (ионоселективные)* электроды.

Сравнительная характеристика электродов двух типов представлена в табл 1.

Металлические электроды, которые используются в потенциометрии, классифицируются следующим образом:

1. *Активные электроды*:
 - I рода (*например*, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности иона металла Me^{n+} ;
 - II рода (*например*, хлоридсеребряный $Ag, AgCl/KCl$ и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности аниона An^{n-} (*например*, Cl^- для хлоридсеребряного электрода).
2. *Инертные электроды* (*например*, платиновый, золотой, палладиевый, водородный, хингидронный и др.). Такие электроды выполняют роль переносчиков электронов. Потенциал их зависит от отношения активностей окисленной и восстановленной форм сопряжённой окислительно-восстановительной пары.

Таблица 1

Сравнительная характеристика электродов

Электронообменные электроды (металлические)	Ионообменные электроды (мембранные)
На межфазной границе протекают реакции с участием электронов.	На межфазной границе протекают реакции ионного обмена.
Обладают электронной проводимостью.	Обладают ионной проводимостью.

Электронообменные электроды (металлические)	Ионообменные электроды (мембранные)
Зависимость между равновесным потенциалом и активностью ионов выражается уравнением Нернста: $E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{вос.ф.}}},$	Зависимость между равновесным потенциалом и активностью ионов выражается уравнением Нернста: $E = \text{const} + \frac{2,3RT}{zF} \lg a,$
где n – число электронов, участвующих в полуреакции; $a_{\text{ок.ф.}}$ и $a_{\text{вос.ф.}}$ – активности окисленной и восстановленной форм сопряжённой окислительно-восстановительной пары.	где z – заряд иона с учётом знака; a – активность иона в растворе

Мембранные электроды классифицируются в зависимости от материала мембраны:

- стеклянные;
- с твёрдой мембраной;
- с жидкой мембраной;
- ферментные и т. д. (см. следующий раздел).

Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

ИСЭ состоят из следующих элементов (рис. 18):

- полупроницаемой мембраны 1 (одни ионы из раствора проходят в неё, другие – нет);
- внутреннего раствора 3 с постоянной концентрацией определяемого иона;
- внутреннего электрода сравнения 4;
- а также корпуса 2 и экранированного провода.

Ионы могут переходить из раствора в мембрану за счёт различных процессов:

- ионного обмена, например, в случае стеклянного, нитрат-селективного и многих др. электродов;

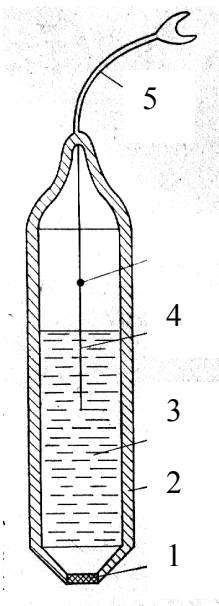
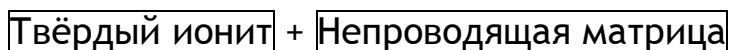


Рис. 18. Ионоселективный электрод

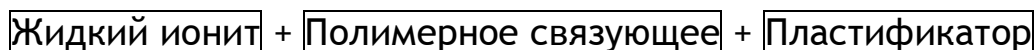
- комплексообразования;
- распределения;
- растворимости определяемого вещества в материале мембраны;
- ситового эффекта, если размер иона практически равен размеру пор мембраны.

Типы мембран ИСЭ.

1. *Стеклянные мембраны* (известны с 1906 г.) изготавливаются из специальных сортов стёкол, способных к обмену ионов.
2. *Твёрдые гомогенные мембраны* (известны с 60-х гг. XX в.) изготавливаются из монокристаллов солей (LaF_3) или спрессованных порошков солей (CuS , Ag_2S). Перенос заряда происходит за счёт дефектов кристаллической решётки, т. е. вакансии занимают свободными соседними ионами.
3. *Твёрдые гетерогенные мембраны* изготавливаются из твёрдого вещества, обеспечивающего ионный обмен (ионообменная смола, малорастворимое соединение, хелатный комплекс), и непроводящей матрицы (каучук, полиэтилен, полистирол):



4. *Жидкие мембраны* (известны с 1967 г.) изготавливаются из жидкого вещества, обеспечивающего ионный обмен, полимерного связующего (поливинилхлорид – ПВХ) и пластификатора (эферы фталевой, себационовой и других кислот):



Потенциал ионоселективного электрода в отсутствие посторонних ионов

Если ИСЭ погрузить в раствор, содержащий определяемые ионы А, то на внешней и внутренней поверхности мембраны будет происходить обмен ионами А:



Если активности иона А во внешнем и внутреннем растворах не

равны ($a'_A \neq a''_A$), то возникает разность потенциалов:

$$E = E' - E'' = \frac{0,059}{z} \lg \frac{a'_A}{a''_A},$$

где E' и E'' – граничные потенциалы на внешней и внутренней поверхностях мембраны. Устанавливаются за счёт неравномерного распределения носителей электричества (ионов).

Поскольку $a''_A = \text{const}$, то уравнение принимает вид:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a'_A = \text{const} - \frac{0,059}{z} pA, \quad (1)$$

где const – постоянная величина, которая объединяет все величины, не зависящие от a'_A ;

$$pA = -\lg a'_A.$$

Графический вид зависимости потенциала ИСЭ от pA приведен на рис. 19.

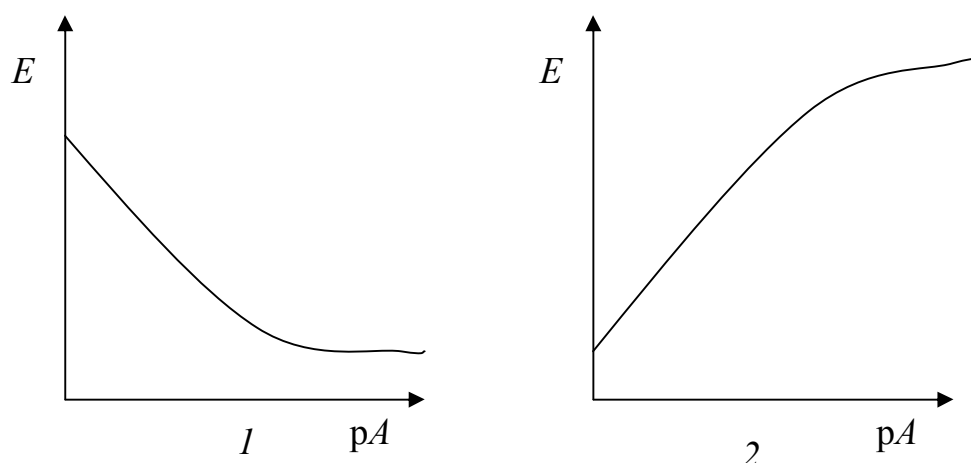
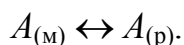


Рис. 19. Зависимость потенциала ИСЭ от pA : 1 – для катионов (z – положительная величина); 2 – для анионов (z – отрицательная величина).

Потенциал ионоселективного электрода в присутствии мешающих ионов

Если ИСЭ погрузить в раствор, содержащий определяемые ионы A и мешающие ионы B , то на внешней и внутренней поверхности мембраны будет происходить обмен ионами A (основная реакция):



Помимо основной реакции в той или иной мере может протекать побочная реакция:



за счёт которой мешающие ионы В проникают в мембрану. В этом случае потенциал ИСЭ описывается *уравнением Никольского* (модифицированное уравнение Нернста):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a'_A + k_{A,B} \cdot a_B^{z_A/z_B}), \quad (2)$$

где $k_{A,B}$ – *потенциометрический коэффициент селективности ИСЭ* по отношению к иону А в присутствии мешающего иона В;
 z_A и z_B – заряды ионов А и В.

Основные электрохимические характеристики ИСЭ

Основными *электрохимическими характеристиками* любого ИСЭ являются:

- интервал выполнения электродной функции;
- крутизна электродной функции;
- предел определения потенциалопределяющего иона;
- коэффициент селективности;
- время отклика ИСЭ.

Все характеристики, кроме времени отклика, определяются по графику зависимости потенциала ИСЭ от pA (рис. 20). По характеристикам ИСЭ делают вывод о работоспособности электрода.

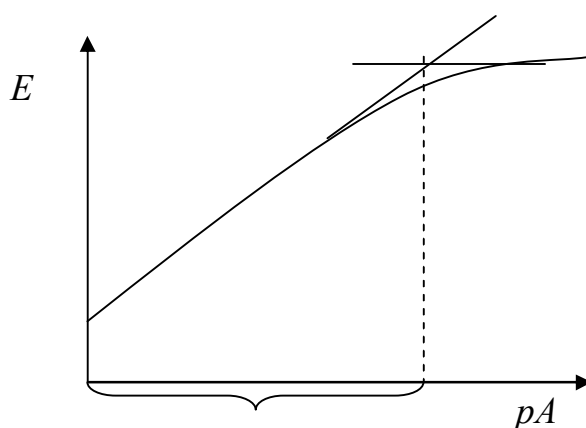


Рис. 20. Интервал выполнения (Нернстовская область) электродной функции

Интервал выполнения (Нернстовская область) электродной функции – это интервал прямолинейной зависимости потенциала электрода (E) от отрицательного логарифма активности иона A (pA).

Крутизна (наклон) электродной функции – это угловой коэффициент наклона графика. Он определяет чувствительность ИСЭ и численно равен предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста (рис. 21).

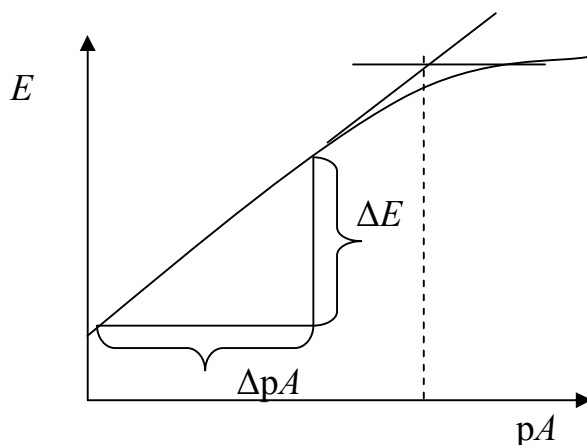


Рис. 21. Крутизна электродной функции

Таким образом, для однозарядных ионов эта величина должна составлять 58 мВ при 20°C, для двухзарядных – 29 мВ и т. д.

Предел определения потенциалоопределяющего иона ($C_{min, p}$) – это минимальная концентрация иона, определяемая с заданной достоверностью с помощью данного ИСЭ. Для определения $C_{min, p}$ чаще всего экстраполируют линейные участки зависимости $E - pA$. Полученная точка пересечения соответствует на оси абсцисс величине $-\lg C_{min, p}$ (рис.22).

Коэффициент селективности ($k_{A,B}$) показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов и отражает влияние посторонних ионов В на потенциал электрода, селективного к ионам А. Чем меньше величина $k_{A,B}$, тем выше селективность электрода.

Время отклика – это время достижения стационарного потенциала. Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4} – 10^{-2} М) время отклика не превышает 10–15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

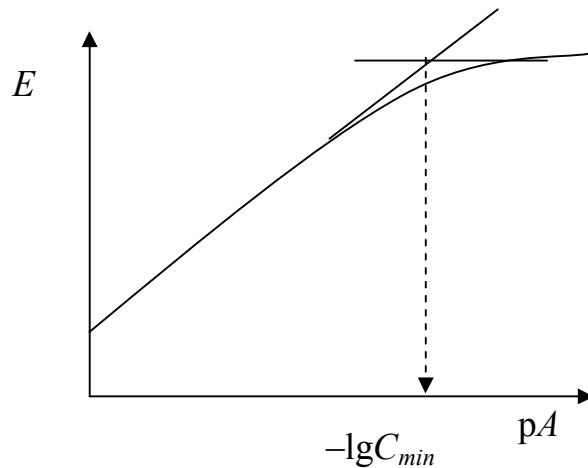


Рис. 22. Предел определения потенциалопределяющего иона

Стеклянный электрод

Одним из ионоселективных электродов, очень широко используемым в аналитической практике, является *стеклянный электрод*.

Стеклянный электрод – это ИСЭ, чувствительный к ионам H^+ .

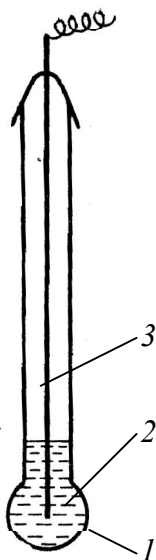


Рис. 23. Стеклянный электрод

Он состоит из следующих элементов (рис. 23):

- стеклянной рН-чувствительной мембраны (1);
- внутреннего раствора с постоянной концентрацией ионов H^+ (чаще всего – 0,1 М НСl или буферный раствор) (2);
- внутреннего хлоридсеребряного электрода сравнения (3).

Мембрана изготовлена из специального сорта стекла. При погружении электрода в раствор сначала ионы щелочных металлов Me^+ ($Me^+ = Na^+, Li^+$) из стекла обмениваются на ионы H^+ из раствора:



затем на внутренней и внешней поверхностях стеклянной мембраны устанавливается равновесие:



Если активности иона H^+ во внешнем и внутреннем растворах

(a'_{H^+} и a''_{H^+}) неодинаковы, то возникает разность потенциалов:

- при $2 \leq \text{pH} \leq 9$ уравнение Нернста для стеклянного электрода имеет вид:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a'_{\text{H}^+} = \text{const} - 0,059 \text{pH},$$

где const – постоянная величина, которая зависит от вида стекла, температуры и a''_{H^+} . В неё входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и *потенциал асимметрии*.

Потенциал асимметрии – это разность потенциалов, которая возникает при $a'_{\text{H}^+} = a''_{\text{H}^+}$.

Причиной возникновения потенциала асимметрии, или «паразитного потенциала», является различие в структуре и составе внутренней и внешней поверхностей стеклянной мембраны. Этот потенциал меняется во времени, поэтому надо регулярно калибровать стеклянный электрод по буферным растворам.

- при $\text{pH} > 10$ помимо основной реакции (3) начинает в заметной степени протекать побочная реакция:



В этом случае уравнение Нернста для стеклянного электрода имеет вид

$$E = \text{const} + 0,059 \lg(a'_{\text{H}^+} + k_{\text{H}^+, \text{Me}^+} \cdot a_{\text{Me}^+}).$$

Выбор системы электродов для проведения анализа

В каждом конкретном случае проведения анализа с использованием метода потенциометрии химик-аналитик должен обоснованно выбрать электродную систему.

Индикаторный электрод выбирается в соответствии с требованиями к нему и в зависимости от:

- типа химической реакции;
- природы определяемых ионов.

Электрод сравнения выбирается в соответствии с требованиями к нему. В аналитической химии чаще всего в такой роли используют *хлоридсеребряный электрод*. Он выпускается серийно, входит в комплект к прибору и представляет собой электрод II рода. Основные све-

дения о нём приведены в табл.2.

Таблица 2

Основные сведения о хлоридсеребряном электроде

Схема электрода:	Ag, AgCl / KCl (нас.)
Электродная реакция:	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$
Уравнение Нернста:	$E = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$

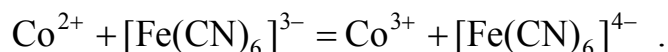
Выбор индикаторных электродов для химических реакций разного типа

1. Кислотно-основное титрование, определение pH раствора.

В этом случае индикаторный электрод должен реагировать на активность ионов H^+ (или величину pH раствора). К таким электродам относится, например, стеклянный электрод.

2. Окислительно-восстановительное титрование, определение потенциала раствора.

В этом случае в качестве индикаторных используют металлические инертные электроды. Они выполняют роль переносчиков электронов. Например, при титровании раствора Co^{2+} раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ протекает реакция:



Индикаторным электродом является инертный платиновый электрод. Его потенциал до т. э. определяется наличием пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, т. к. в растворе имеется ещё неоттитрованный Co^{2+} и образовавшийся продукт реакции – Co^{3+} . Следовательно, уравнение Нернста для платинового электрода до т. э. запишется в виде

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{C_{\text{Co}^{3+}}}{C_{\text{Co}^{2+}}} .$$

После т. э. в растворе образуется новая окислительно-восстановительная пара – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ – за счёт наличия продукта реакции и появления избытка титранта. Теперь она определяет потенциал платинового электрода:

$$E_{\text{Pt}} = E^{\circ}_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} + 0,059 \lg \frac{C_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{C_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}.$$

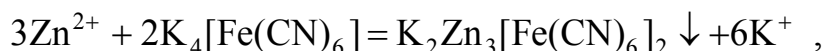
3. Осадительное титрование.

В этом случае в качестве индикаторных используют электроды, обратимые к определяемому иону или к титранту:

- электроды I рода;
- электроды II рода;
- ИСЭ.

Например, для титрования ионов Cl^- раствором AgNO_3 можно взять серебряный электрод Ag/Ag^+ (электрод I рода, реагирует на активность ионов титранта Ag^+) или хлоридсеребряный электрод $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}$ (электрод II рода, реагирует на активность определяемых ионов Cl^-).

Кроме того, при проведении осадительного титрования можно воспользоваться инертным платиновым электродом, если искусственно создать в растворе окислительно-восстановительную пару. *Например*, при титровании раствора Zn^{2+} раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ протекает реакция осаждения:



в ходе которой ни один элемент не меняет степени окисления, т. е. ни одной окислительно-восстановительной пары в растворе нет и платиновый электрод использовать невозможно. Но если добавить в раствор до начала титрования немного $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то в нём появляется пара $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. При титровании концентрация одного из компонентов ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) остаётся постоянной, а концентрация другого компонента ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) меняется. Следовательно, меняется отношение их концентраций и потенциал платинового электрода тоже будет меняться.

4. Комплексометрическое титрование.

В этом случае в качестве индикаторных используют электроды, обратимые к определяемому иону:

- электроды I рода;
- ИСЭ.

Кроме того, так же, как и при проведении осадительного титрования, можно воспользоваться инертным платиновым электродом,

если искусственно создать в растворе окислительно-восстановительную пару. Например, при титровании ионов Fe^{3+} раствором комплексона III в раствор вводят немного Fe^{2+} и берут платиновый электрод.

1.3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Применение вольтамперометрии в аналитических целях началось с разработки в 1922 г чешским ученым Я. Гейровским полярографического метода анализа. Он использовал ртутный капающий электрод, и область вольтамперометрии, связанная с использованием ртутного капающего электрода, стали называть полярографией. За открытие и развитие полярографического метода анализа в 1959 г. Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия.

По разнообразию решаемых задач вольтамперометрические методы являются наиболее универсальными среди методов электрохимического анализа. Они позволяют одновременно получать качественную и количественную информацию о находящихся в растворе электроактивных, то есть способных вступать в химические реакции под действием электрического тока, веществах. Поскольку подбором соответствующих условий (растворителя, материала электродов, реагентов и т. п.) самые различные вещества могут быть переведены в электроактивное состояние, на сегодняшний день разработаны способы вольтамперометрического определения большинства элементов и весьма широкого круга неорганических и органических соединений в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-11} моль/л.

Поляризация электрода

Если к системе электродов, погруженных в раствор, приложить напряжение, то по цепи будет проходить электрический ток. При этом на электродах будут протекать электрохимические реакции окисления на аноде и восстановления на катоде. Ион может вступать в электрохимическую реакцию, только если достигается соответствующий окислительно-восстановительный потенциал, однако нередко электрохимическая реакция все равно не протекает. Причина этого кроется в сложном механизме электрохимического процесса, который включает:

- 1) перенос вещества к поверхности электрода;
- 2) передачу электрона (данная стадия может быть обратимой и необратимой, например реакция $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ обратима, а реакция

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ является многостадийной и не обратима);

- 3) отвод продуктов реакции, который в зависимости от природы иона и материала электрода может включать:
- a) перенос вещества от поверхности обратно в раствор;
 - b) растворение вещества в материале электрода (в случае ртутного электрода);
 - c) электрокристаллизацию на поверхности электрода;
 - d) выделение газа;
 - e) химические реакции с образованием конечных продуктов.

Скорость процесса электропревращения определяется самой медленной его стадией. Если скорость какой-либо из стадий равна нулю, процесс вообще не протекает. В результате для протекания электродной реакции к электроду необходимо приложить дополнительный потенциал.

Поляризация может быть связана с различными стадиями электродного процесса, в соответствии с этим различают два вида поляризации – кинетическую и концентрационную.

Кинетическая поляризация (активационное перенапряжение) представляет собой сумму эффектов, связанных со стадиями 2, 3b, 3c, 3d и 3e. Этот вид поляризации зависит от материала электрода: для электродов из графита, платины, свинца, цинка и особенно ртути характерна наибольшая поляризация, а для хлоридсеребряного, каломельного и медного электродов поляризация не характерна. Обычно кинетическая поляризация уменьшается при уменьшении плотности тока и увеличении температуры. Она определяется рядом неконтролируемых параметров, поэтому ее невозможно точно рассчитать, а необходимо установить опытным путем.

Кинетическая поляризация существенно влияет на ток, протекающий через электрохимическую ячейку. На рис. 24 приведены зависимости тока от напряжения для двух электродных систем, помещенных в раствор инертного фонового электролита. Для первой системы, состоящей из медного рабочего электрода и неполяризованного электрода сравнения, ток непосредственно зависит от напряжения и описывается законом Ома. Такая электродная система не представляет интереса для химического анализа.

Во второй электродной системе в качестве рабочего используется поляризуемый ртутный электрод. На рисунке показано, что в об-

ласти потенциалов от + 0,2 до – 2,0 В ток через электроды практически не протекает. За пределами этого диапазона ток резко увеличивается. Катодный ток в области отрицательных потенциалов обусловлен восстановлением ионов водорода. В положительной области потенциалов анодный ток вызван растворением ртути в результате электрохимической реакции.

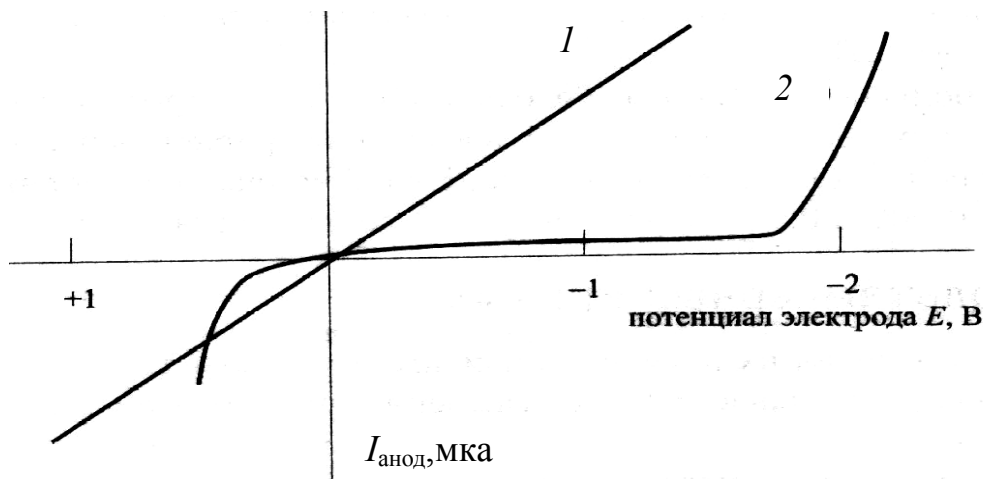


Рис. 24. Вольтамперные характеристики неполяризуемого медного (1) и поляризуемого ртутного капельного (2) электродов

Концентрационная поляризация возникает, когда кинетическая поляризация незначительна, однако на ток существенно влияют стадии 1 и 3а, то есть лимитирующими стадиями процесса являются скорость передачи вещества из глубины раствора в приэлектродный слой или отвода из него продуктов. Если перенос вещества протекает путем диффузии, то говорят о диффузионной поляризации. Этот вид поляризации наблюдается только при высокой плотности тока на электроде. В отличие от кинетической поляризации при концентрационной поляризации ток не равен 0, а имеет определенное значение, которое не зависит от потенциала.

Таким образом, поляризованным следует считать электрод, для которого ток не зависит от потенциала.

Сущность и особенности вольтамперометрии

Вольтамперометрия это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на использовании вольтамперных зависимостей $I = f(E)$, которые получают в процессе электролиза на поляризуемом электроде.

Электролитическая ячейка состоит из рабочего поляризуемого электрода с малой поверхностью и неполяризуемого электрода сравнения. В качестве материала рабочего электрода могут использоваться вещества, для которых в водном растворе характерна поляризация. Это ртуть, графит, платина, золото. В качестве электрода сравнения используются неполяризуемые электроды, *например* хлоридсеребряный. На электролитическую ячейку подают плавно возрастающее напряжение от внешнего источника и регистрируют протекающий в ней ток. Если в растворе отсутствуют электрохимически активные ионы, то получается зависимость $I = f(E)$, имеющая вид представленной на рис. 24 кривой 2. Если в растворе присутствует электрохимически активное вещество, то наблюдается волна (рис. 25).

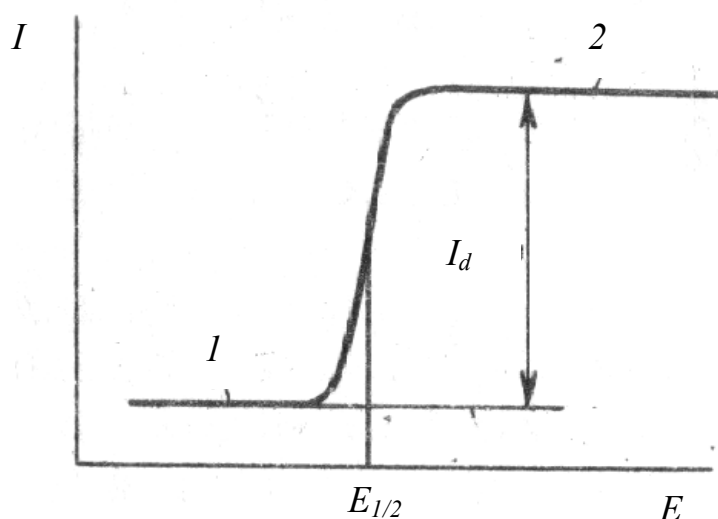


Рис. 25. Зависимость $I = f(E)$.

На зависимости можно выделить три области.

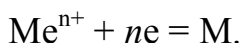
1. Если потенциал рабочего электрода меньше потенциала выделения электрохимически активного компонента, то имеет место кинетическая поляризация электрода и на нём не протекает электрохимическая реакция. Незначительный ток, протекающий через ячейку, связан с образованием на поверхности электрода двойного электрического слоя (ДЭС), который можно уподобить конденсатору. В результате при изменении потенциала электрода протекает ток заряжения

конденсатора (конденсаторный ток, ток ДЭС). Чем больше ток ДЭС, тем ниже чувствительность метода.

2. При достижении потенциала электрода, равного потенциалу выделения электрохимически активного компонента, происходит деполяризация рабочего электрода. Ионы начинают разряжаться на рабочем электроде с образованием амальгам на ртутном электроде:



или металлической плёнки на твердотельных электродах:



Через электрод протекает ток электролиза (фарадеев ток), который пропорционален напряжению. В результате электрохимической реакции концентрация ионов в приэлектродном слое уменьшается. Происходит перенос вещества из объёма раствора к поверхности электрода. При этом ток достаточно мал (порядка 10^{-5} А) и практически не влияет на концентрацию ионов в глубине раствора.

3. Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода становится равной нулю. Перенос вещества из объёма раствора становится лимитирующей стадией и наступает концентрационная поляризация рабочего электрода. Перенос вещества из объёма раствора может происходить за счёт:

- конвекционного переноса электрохимически активного компонента с потоком растворителя;
- миграционного переноса ионов под действием электрического поля;
- диффузионного переноса за счёт разности концентраций у поверхности электрода и в объёме раствора.

Конвекционный перенос происходит при перемешивании раствора, поэтому в процессе анализа раствор не перемешивают. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации индифферентного, т. е. не принимающего участия в реакции фонового электролита. Потенциалы восстановления и окисления этого электролита лежат вне области интересующих аналитика потенциалов. Его концентрация существенно превышает концентрацию электрохимически активного компонента. Ионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

В этих условиях перенос вещества протекает исключительно за счёт диффузии. На электроде разряжаются все поступающие из глу-

бины раствора ионы. Протекающий через электрод ток зависит только от скорости диффузии, которая зависит не от напряжения электрода, а от концентрации раствора, коэффициента диффузии, формы и размера электрода.

Электрохимические ячейки

В вольтамперометрии используются ячейки, состоящие из поляризуемого рабочего и неполяризуемого электрода сравнения.

Требования к рабочему электроду:

- площадь рабочего электрода должна быть небольшой;
- электрод должен быть поляризован в как можно более широкой области потенциалов;
- желательно, чтобы поверхность электрода постоянно обновлялась.

Если первое требование легко выполняется за счёт конструкции электрода, то второе целиком зависит от материала. Ртутный электрод поляризован в области потенциалов от $+0,2$ до $-2,0$ В. Катодный ток в области отрицательных потенциалов обусловлен восстановлением ионов водорода. В положительной области потенциалов анодный ток вызван растворением ртути в результате электрохимической реакции. Большая величина поляризации в области отрицательных потенциалов делает возможным определение при использовании ртутного электрода большинства катионов. Напротив, в положительной области потенциалов возможности ртутного электрода весьма ограничены.

Электроды из благородных металлов (платины, золота) и графита поляризованы в области потенциалов от $+1,3$ до $-1,0$ В. Катодный ток связан с восстановлением ионов водорода, а анодный с выделением кислорода. Эти электроды имеют преимущество в анодной области потенциалов. В катодной области их использование ограничено.

Обновление поверхности электрода проще всего осуществляется при использовании ртутного электрода. Рабочий электрод представляет собой капилляр, через который непрерывно поступающая ртуть в виде капель капает на дно сосуда.

Электроды из благородных металлов обычно делают *вращающимися или вибрирующими*. При работе таких электродов перенос ионов происходит не только за счёт диффузии, но и за счёт конвекции, что существенно (в 10–20 раз) увеличивает рабочий ток.

Качественный анализ

Зависимость между приложенным напряжением и силой тока в любой точке волны описывается *уравнением Гейровского-Ильковича*:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_d - I}{I}$$

где E и I соответственно потенциал и сила тока в любой точке волны;

n – число электронов;

I_d – предельный диффузионный ток;

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны.

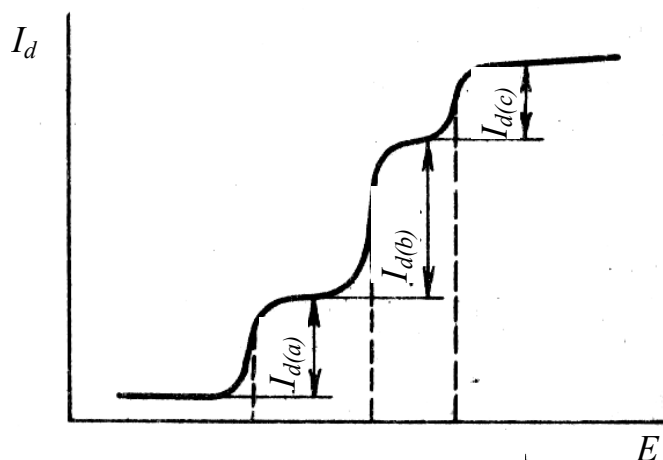


Рис. 26. Полярограмма при наличии в растворе трёх восстанавливающихся ионов.

Потенциал полуволны не зависит от величины диффузионного тока и является качественной характеристикой иона. Если в растворе присутствует несколько ионов, потенциалы полуволн которых различаются более чем на 100 мВ, то на полярограмме наблюдается несколько волн (рис. 26).

Величина потенциала полуволны обычно отличается от нормального окислительно-восстановительного потенциала вследствие:

- кинетической поляризации электрода;
- влияния адсорбционных явлений;
- влияния реакций комплексообразования и осаждения.

Величины полуволн различных ионов в различных фоновых растворах при использовании различных электродов приведены в справочной литературе. Таким образом можно провести качественный анализ состава раствора по величине $E_{1/2}$.

Количественный анализ

Количественной характеристикой полярограммы является величина предельного диффузионного тока, которая зависит не только от концентрации иона, но и от конструкции рабочего электрода. Для ртутного капающего электрода величина диффузионного тока связана с концентрацией уравнением Ильковича:

$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c,$$

где I_d – диффузионный ток;

z – заряд иона;

D – коэффициент диффузии;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с;

t – время образования капли;

c – концентрация иона в растворе.

Большинство параметров уравнения зависят от свойств рабочего электрода и в процессе работы не изменяются. Поэтому их объединяют в константу. В этом случае уравнение преобразуется к виду

$$I = kc.$$

Среди величин, включаемых в k , труднее всего экспериментально определить коэффициент диффузии. Поэтому коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. Используются все приёмы определения неизвестной концентрации:

- метод градуировочного графика;
- метод стандартных растворов;
- метод добавок.

Явления, искажающие вид полярограмм

На полярограммах нередко возникают *максимумы*, которые затрудняют проведение анализа. Природа этих максимумов различна и зависит от устройства и материала электрода.

На ртутных капающих электродах (рис. 27) возникают максимумы:

- первого рода, связанные с неравномерностью распределения заряда по поверхности капли ртути;
- второго рода, связанные с перемешиванием раствора каплями ртути.

Эти полярографические максимумы устраняются введением в раствор поверхностно-активных веществ.

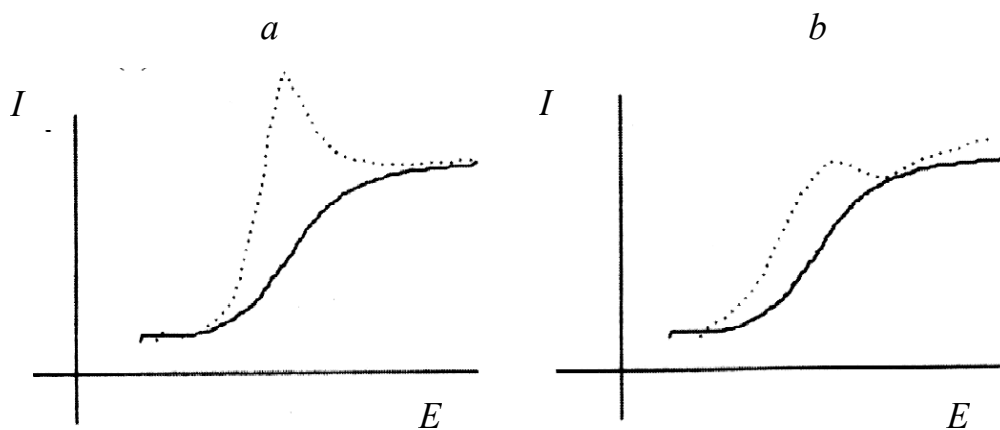


Рис. 27. Полярографические максимумы первого (а) и второго (b) рода (пунктирные линии)

На твердотельных электродах (рис. 28) наблюдаются максимумы:

- третьего рода, возникающие из-за высокой скорости наложения потенциала. Они подавляются подбором оптимальных условий записи полярограмм;
- четвёртого рода, связанные с осаждением вещества на электроде. Они не устраняются. Твёрдые электроды после записи каждой волны необходимо чистить.

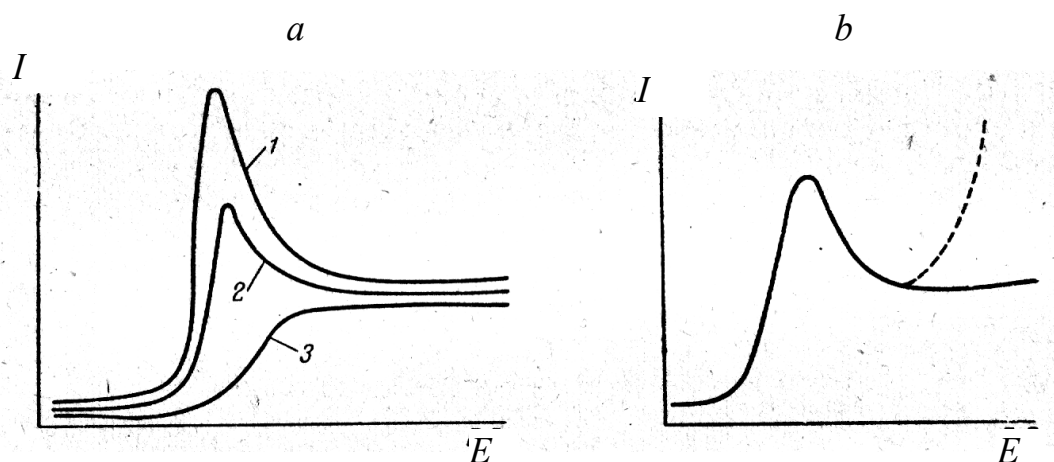


Рис. 28. Зависимость максимумов третьего рода от скорости наложения потенциала (а) и максимум четвертого рода (b).

Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия позволяет существенно увеличить чувствительность.

Идея метода инверсионной полярографии состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртутной капле, тонкой плёнке ртути на графитовом электроде или просто на графитовом электроде электролизом с последующим анодным растворением полученного продукта. Процесс накопления происходит при потенциале, соответствующем предельному току. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика (рис. 29), высота которого пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал максимума определяется природой иона. Предел обнаружения при использовании инверсионной вольтамперометрии на 2–3 порядка ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках. Чем больше продолжительность накопительного электролиза, тем большее количество металла перейдет из раствора на электрод и тем больше возрастает чувствительность определения.

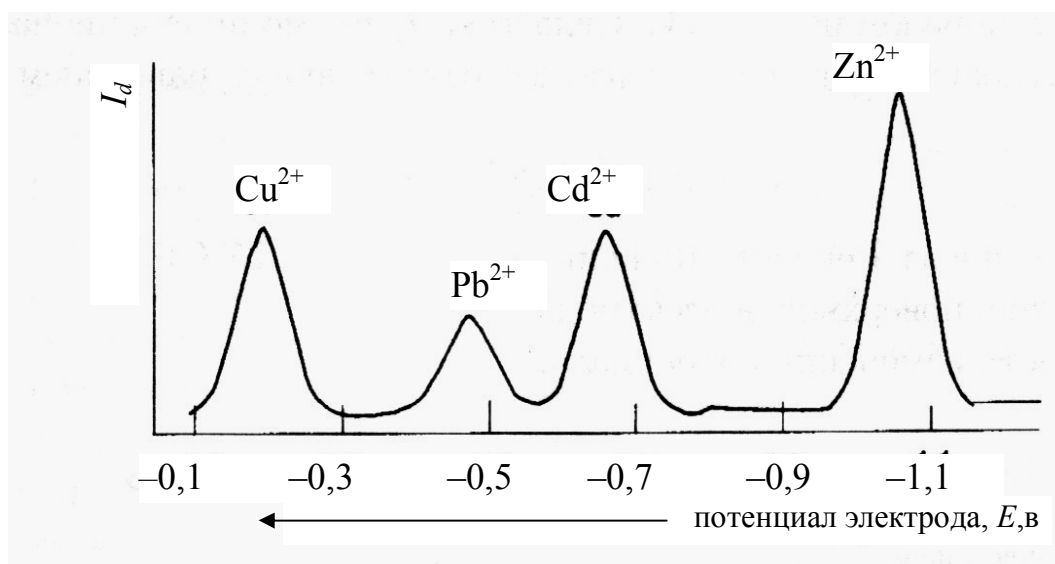


Рис. 29. Одновременное определение четырёх металлов методом инверсионной вольтамперометрии

Существует несколько методов концентрирования определяемых элементов на электроде:

- прямое электрохимическое концентрирование определяемых элементов;
- концентрирование малорастворимых соединений;
- адсорбционное концентрирование (как комплексов металлов с органическими лигандами, так и органических соединений).

В настоящее время инверсионная вольтамперометрия является одним из важнейших методов определения следовых содержаний органических и неорганических соединений в растворах, а также анализа твёрдых материалов. Её отличают следующие достоинства по сравнению с другими методами:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических веществ;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb) и органических веществ 10^{-9} – 10^{-10} моль/л;
- достаточно высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- лёгкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- сравнительно невысокая стоимость приборов для инверсионной вольтамперометрии и относительная простота работы на них.

Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование (потенциостатическое поляризационное титрование) – это разновидность вольтамперометрического метода (наряду с полярографией). Оно основано на измерении величины тока между электродами электрохимической ячейки, к которым приложено некоторое постоянное напряжение, как функции прибавленного титранта (рис. 30).

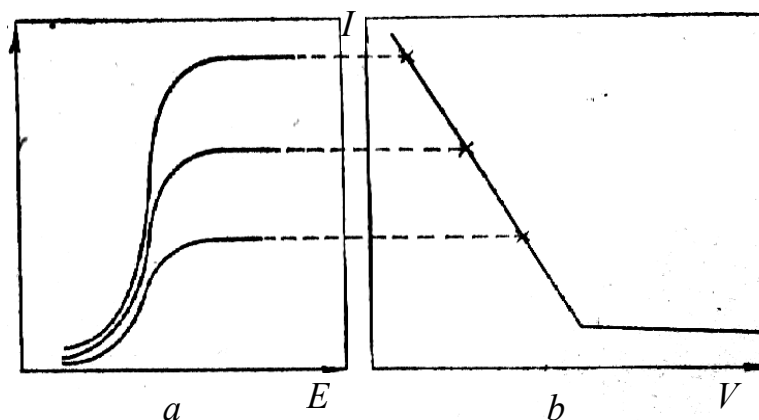


Рис. 30. Вольтамперные кривые (а) и кривая амперометрического титрования (б) электрохимически активного определяемого вещества

Потенциал рабочего электрода должен несколько превышать потенциал полуволны на вольтамперной кривой титруемого вещества или титранта, то есть процесс титрования проводится при потенциале, при котором происходит диффузионная поляризация рабочего электрода. Выбирается потенциал рабочего электрода на основании полярограммы. Диффузионный ток в полярографической ячейке тем больше, чем больше концентрация полярографически активного вещества. При прибавлении титранта в анализируемый раствор концентрация этого вещества уменьшается или увеличивается, и соответственно падает или возрастает диффузионный ток.

Точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению падения или роста диффузионного тока, что отвечает окончанию реакции титруемого вещества с титрантом. Вид кривой титрования зависит от того, какое вещество вступает в электрохимическую реакцию (рис. 31).

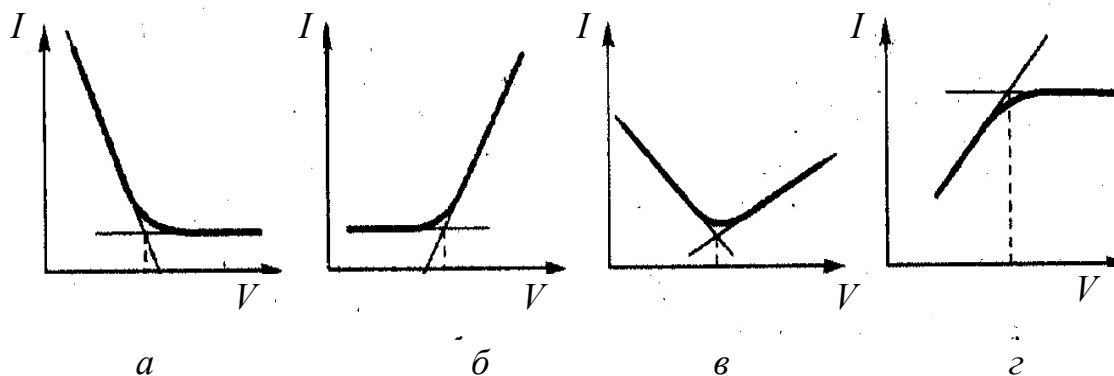


Рис. 31. Типы кривых амперометрического титрования: *а* – активно титруемое вещество; *б* – активен титрант; *в* – активны титруемое вещество и титрант; *г* – активен продукт реакции

При амперометрическом титровании используются реакции осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции.

Если ни титрант, ни продукт реакции, ни определяемое вещество не являются электрохимически активными, то используют амперометрический индикатор. В качестве последнего применяют вещества, которые восстанавливаются или окисляются на электроде и взаимодействуют с титрантом после того, как определяемое вещество количественно вступит в реакцию. Поэтому диффузионный ток при

титровании определяемого вещества постоянен, а после точки эквивалентности уменьшается.

Метод обладает высокой чувствительностью (до 10^{-6} моль/л), большой точностью (до $\pm 0,1\%$), селективностью; позволяет проводить титрование мутных и окрашенных растворов, не требует применения индикаторов, может быть автоматизирован.

2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические и другие оптические методы анализа – это большая группа методов, основанных на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Аналитический сигнал можно получать в различных областях спектрального диапазона. В зависимости от этого различают следующие виды спектроскопии (табл.3).

Таблица 3

Области спектрального диапазона и виды спектроскопии

<i>Область спектрального диапазона</i>	<i>Название метода</i>
Рентгеновская	Рентгеновская спектроскопия
Оптическая (ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная)	Оптическая спектроскопия
Микроволновая	Микроволновая спектроскопия
Радиоволновая	Радиоволновая спектроскопия

Из всех видов спектроскопии в аналитической химии наибольшее применение находит *оптическая спектроскопия*. Методы оптической спектроскопии очень разнообразны, поскольку при взаимодействии света с веществом происходят различные явления.

Явления, обусловленные корпускулярной природой света

Явления, обусловленные *корпускулярной* природой света, лежат в основе *спектроскопических методов анализа*. Такие явления наблюдаются при взаимодействии света с отдельными атомами или молекулами. При этом может происходить *поглощение* или *испускание* света.

Поглощение света атомами и молекулами лежит в основе методов *абсорбционной спектроскопии*.

При прохождении света через слой вещества часть его поглощается, и атомы или молекулы переходят в возбуждённое состояние:

• $A \xrightarrow{h\nu} A^*$ (поглощение света атомами – *атомная абсорбция*, лежит в основе *атомно-абсорбционной спектроскопии*);

• $M \xrightarrow{h\nu} M^*$ (поглощение света молекулами – *молекулярная абсорбция*, лежит в основе методов *молекулярной спектроскопии*: фотокolorиметрии, спектрофотометрии).

Испускание света атомами и молекулами может быть спонтанным (самопроизвольным) или вынужденным.

Спонтанное испускание света (эмиссия) используется в методах *эмиссионной спектроскопии*. Эмиссия возникает за счёт перехода термически возбуждённых частиц в основное состояние с выделением кванта света:

• $A \xrightarrow{I^0} A^* \rightarrow A + \underline{h\nu}$ (спонтанное испускание света атомами – *атомная эмиссия*, лежит в основе методов *атомно-эмиссионной спектроскопии*, в частности, фотометрии пламени).

Вынужденное испускание света (люминесценция) используется в методах *люминесцентной спектроскопии*. Люминесценция возникает за счёт перехода частиц, возбуждённых от внешнего источника энергии (не термически!), в основное состояние с выделением кванта света:

• $M + E \rightarrow M^* \rightarrow M + \underline{h\nu}$ (вынужденное испускание света молекулами).

Явления, обусловленные волновой природой света

Явления, обусловленные *волновой* природой света, лежат в основе *оптических методов анализа*. Такие явления наблюдаются при взаимодействии света со всем веществом. В зависимости от используемого явления различают следующие методы (табл.4).

Таблица 4

Оптические методы анализа

<i>Явление</i>	<i>Название метода</i>
Рассеяние света – случайное изменение направления распространения падающего света	Турбидиметрия, нефелометрия
Преломление света на границе раздела двух прозрачных однородных сред	Рефрактометрия
Отражение света от поверхности твёрдого образца	Спектроскопия диффузного отражения
Дифракция – огибание препятствий световой волной	Дифракционные методы

<i>Явление</i>	<i>Название метода</i>
Интерференция – явление, которое наблюдается при сложении когерентных световых волн (усиление волн в одних точках пространства и ослабление в других даёт интерференционную картину)	Интерферометрия
Поляризация света , за счёт которой колебания световых волн происходят только в одной плоскости	Поляриметрия

Общие принципы аналитической оптической спектроскопии

Частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определённых *энергетических состояниях*. Переход частицы из одного состояния в другое сопровождается *испусканием* или *поглощением* кванта света – *фотона*:

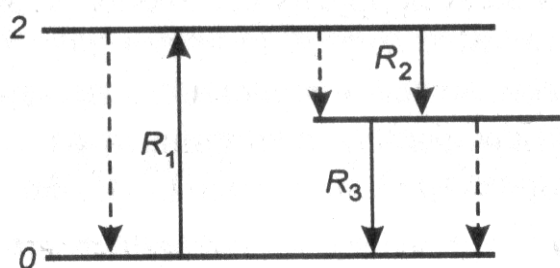


Рис. 32. Энергетические уровни вещества.

Каждому переходу отвечает *спектральная линия*.

Спектральная линия – это совокупность всех фотонов одной частоты.

Не все переходы могут осуществляться. Часть их запрещена правилами отбора. Наиболее вероятны *резонансные переходы*. Им отвечают *резонансные линии*.

Резонансные переходы – это переходы с первого возбуждённого уровня на основной и наоборот, т. е. $E_1 \rightarrow E_0$ и $E_0 \rightarrow E_1$.

Основные характеристики спектральных линий:

1. Длина волны (λ) или частота (ν) линии – используются для качественного анализа, определяются энергией перехода:

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow$$
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E},$$

где ΔE – энергия перехода;
 E_i и E_j – энергии исходного и конечного состояний частицы;
 h – постоянная Планка;
 c – скорость света.

В ультрафиолетовой (УФ) и видимой (vis) областях используют длину волны λ , нм, а в инфракрасной (ИК) – частоту ν . Нередко вместо частоты $\nu = c / \lambda$ используют волновое число:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \text{ см}^{-1}.$$

Иногда его тоже называют «частота».

2. Интенсивность линии – используется для количественного анализа, определяется количеством лучистой энергии с частотой ν , испускаемой или поглощаемой частицей в единицу времени.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет её **спектр**.

Классификация спектров

В зависимости от типа взаимодействия излучения с веществом различают спектры испускания и спектры поглощения.

Спектры испускания обусловлены переходами, при которых $E_i > E_j$. Виды спектров испускания:

- эмиссионные спектры – испускаются термически возбуждёнными частицами;
- спектры люминесценции – испускаются нетермически возбуждёнными частицами (под действием энергии электромагнитного излучения, электрического поля, энергии химической реакции и др.).

Спектры поглощения (абсорбционные спектры) обусловлены переходами, при которых $E_i < E_j$.

В зависимости от природы частиц спектры делят на *атомные (линейчатые)* и *молекулярные (полосатые)*. В свою очередь, молекулярные спектры могут быть:

- вращательными;
- колебательными;
- электронными.

Для целей анализа наиболее часто используют атомные эмиссионные и молекулярные абсорбционные спектры, поэтому в последующих разделах будут подробно рассмотрены вопросы их получения, регистрации и использования для качественного и количественного анализа.

2.2. АТОМНЫЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Атомные эмиссионные спектры

Атомные эмиссионные спектры состоят из отдельных линий, поэтому их называют «линейчатыми» (рис.33).

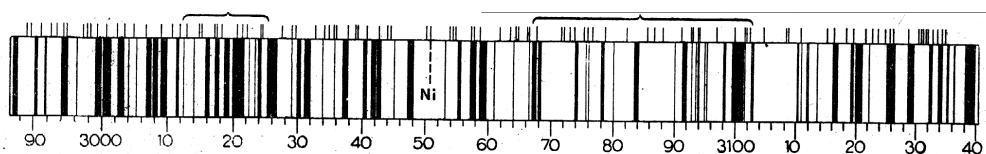


Рис. 33. Атомный эмиссионный спектр

Для каждого элемента характерен свой вид спектра. Спектры атома и иона различаются, т. к. у них разное электронное строение.

Атомные эмиссионные спектры обусловлены только *спонтанными (самопроизвольными)* электронными переходами в термически возбуждённых атомах. Если атомной системе сообщить энергию, то электроны атомов переходят в возбуждённое состояние. Через 10^{-8} с они спонтанно возвращаются в основное состояние (рис. 34).

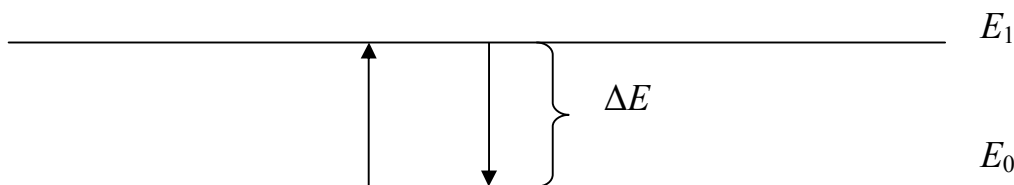


Рис. 34. Происхождение эмиссионных спектров.

При этом избыточная энергия испускается в виде квантов света с частотой $\nu = \Delta E / h$.

Основные характеристики линий эмиссионного спектра:

1. *Длина волны (λ)* – используются для качественного анализа, зависит от энергии перехода:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}.$$

2. *Интенсивность линии (I)* – используются для количественного анализа, зависит от энергии перехода, числа частиц и вероятности перехода:

$$I = h\nu AN^* = \Delta EAN^*,$$

где A – вероятность спонтанного перехода;

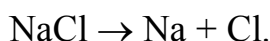
N^* – концентрация возбуждённых частиц.

Наибольшей интенсивностью отличаются резонансные линии, поскольку вероятность спонтанного перехода $E_1 \rightarrow E_0$ наиболее высока. Поэтому в аналитической химии чаще всего используют эти линии. Кроме того, они наиболее чувствительны, что позволяет химику-аналитику вести анализ в области малых концентраций.

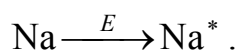
Получение и регистрация атомных эмиссионных спектров

Для получения атомного эмиссионного спектра необходимо:

- *атомизировать вещество* (перевести его в атомарное состояние).
Например,



- *возбудить* полученные атомы, например,



При этом энергия, затраченная на возбуждение, должна быть меньше потенциала ионизации, иначе получится спектр иона.

Если условия атомизации и возбуждения постоянные и не осложняются посторонними физико-химическими и оптическими явлениями, то число возбуждённых атомов прямо пропорционально концентрации вещества:

$$N^* \sim C \Rightarrow \boxed{I = aC},$$

где a – постоянная величина.

Регистрация атомных эмиссионных спектров проводится двумя способами:

- *фотографическим*, при котором мерой интенсивности служит степень почернения фотоэмульсии;
- *фотоэлектрическим*, при котором мерой интенсивности служит величина электрического сигнала (*сила фототока*). По закону Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности излучения:

$$i = k \cdot I.$$

Эмиссионная фотометрия пламени

Пламенную фотометрию в анализе впервые применил Янсен в 1870 г.

Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными частицами (атомами или молекулами) при введении вещества в пламя горелки.

Аналитические возможности метода – определение щелочных и щелочноземельных металлов. Они ограничены возможностями источника возбуждения – пламени. Оно обладает меньшей энергией возбуждения, чем другие источники (дуга, искра и т. п), поэтому в пламени возбуждаются только элементы с низким потенциалом возбуждения.

Принцип метода заключается в следующем. Анализируемый раствор распыляют в виде аэрозоля в пламя горелки. Возникающее излучение определяемого элемента отделяется от постороннего с помощью светофильтра и, попадая на фотоэлемент, вызывает фототок, который измеряется с помощью микроамперметра (рис. 35).

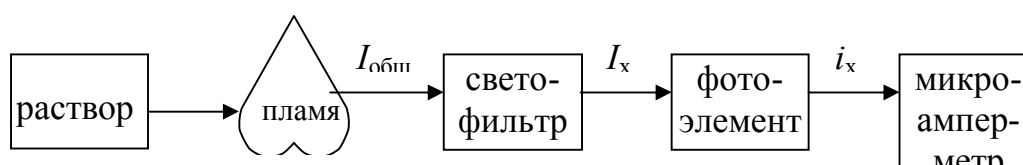


Рис. 35. Принципиальная схема получения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени.

Метрологические характеристики метода:

- экспрессность;

- высокая селективность;
- высокая точность (2–4%);
- высокая чувствительность (10^{-6} %; $C_{\min, p}$ – до 10^{-7} %).

Основные узлы приборов эмиссионной фотометрии пламени

Основными узлами приборов эмиссионной фотометрии пламени являются *атомизатор, монохроматизатор, детектор и индикатор*.

Атомизатор – это источник высокой температуры. В нём одновременно происходят *атомизация* пробы и *возбуждение* атомов. В качестве атомизатора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используется *газовая горелка*.

Монохроматизатор – это устройство для получения монохроматического света. В нём значимый сигнал отделяется от мешающих сигналов. В качестве монохроматизатора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используются *светофильтры*.

Детектор – это устройство для приёма и регистрации аналитического сигнала. В качестве детектора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используются *фотоэлементы и фотоумножители*.

Индикатор – это устройство для измерения аналитического сигнала. Чаще всего в этой роли выступает *микроамперметр*.

Принципиальная схема прибора показана на рис. 35.

Пламя, его характеристики

Пламя – это низкотемпературная равновесная плазма.

Основными характеристиками пламени являются его *состав* и *рабочая температура*.

В состав пламени всегда входят два газа:

- *горючий газ* – природный газ, метан, пропан, ацетилен и др.;
- *газ-окислитель* – воздух, кислород, озон, фтор и др.

Рабочая температура пламени колеблется в интервале 1700–3000 °С. Она зависит от состава горючей смеси, т. е. от природы обоих газов и их количественного соотношения в смеси. *Например*, часто используется пламя, имеющее состав природный газ – воздух. Оно является самым низкотемпературным: его рабочая температура составляет 1700–1800 °С.

Температура пламени достаточна для атомизации большинства элементов, но её не хватает для возбуждения многих из них. Поэтому метод эмиссионной фотометрии пламени применяют только для наи-

более легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов.

Возбуждение частиц в пламени

Распределение атомов, возбуждённых в пламени, по уровням энергии определяется *формулой Больцмана*:

$$N_i^* = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i/kT},$$

где N_i^* – число атомов в возбуждённом состоянии с энергией E_i ;
 N_0 – число атомов в основном состоянии;
 g_i и g_0 – статистические массы возбуждённого и основного уровней;
 k – постоянная Больцмана;
 T – абсолютная температура пламени.

Как следует из формулы Больцмана, число атомов, возбуждённых до состояния с энергией E_i , зависит от следующих факторов:

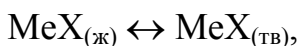
- *числа атомов в основном состоянии* – чем больше N_0 , тем больше N_i^* .
- *энергии возбуждённого состояния* – чем больше E_i , тем меньше N_i^* . Именно поэтому в пламени наблюдаются только резонансные линии, которым отвечает минимальная энергия перехода на первый возбуждённый уровень.
- *температуры пламени* – чем больше T , тем больше N_i^* .

Процессы, протекающие в пламени

При введении вещества в пламя происходят сложные *физико-химические процессы*. Почти все они равновесные и зависят от температуры, протекают последовательно и параллельно.

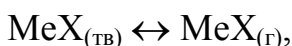
Аналитический сигнал формируется за счёт следующих процессов, которые протекают последовательно.

1. *Испарение растворителя*:



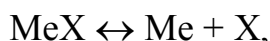
в результате чего образуются твёрдые частицы вещества.

2. *Испарение твёрдых частиц*:



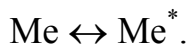
в результате чего твёрдые частицы вещества переходят в газообразное состояние.

3. *Атомизация* (диссоциация молекул на атомы):



в результате чего образуется атомный пар.

4. *Возбуждение свободных атомов*:



5. *Эмиссия* – возвращение атомов в основное состояние с выделением квантов света:



Помимо указанных процессов, которые приводят к формированию аналитического сигнала, в пламени имеют место также нежелательные побочные процессы:

6. *Ионизация*:



Ионизация приводит к уменьшению концентрации свободных атомов. Она характеризуется *константой ионизации*:

$$K_{\text{ион.}} = \frac{p_{\text{Me}^+} \cdot p_{\bar{e}}}{p_{\text{Me}}},$$

где p_{Me^+} , $p_{\bar{e}}$ и p_{Me} – парциальные давления ионов, электронов и атомов.

Ионизация усиливается при уменьшении концентрации и увеличении температуры.

При совместном присутствии двух и более элементов равновесие ионизации смещается в сторону свободных атомов. *Например*, для определяемого элемента M_1 равновесие ионизации сместится влево, если в пламя внести мешающий элемент M_2 , поскольку парциальное давление электронов при этом станет бóльшим:

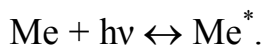


В результате свободных атомов определяемого элемента M_1 станет больше, следовательно, интенсивность излучения тоже увеличится. Этот эффект увеличения интенсивности излучения в присутствии посторонних элементов называется *эффектом матрицы*.

7. *Образование соединений*. В результате химических реакций с компонентами пламени могут образоваться трудно диссоциирующие химические соединения:

- оксиды (*например*, CaO);
- моногидроксиды (*например*, $CaOH^+$);
- карбиды и т. д.

8. *Самопоглощение (реабсорбция) света невозбуждёнными атомами*:



Самопоглощение увеличивается при увеличении концентрации вещества, что приводит к уменьшению интенсивности излучения.

Таким образом, вещество в атомизаторе находится в большом числе форм (Me^* , Me , MeO , Me^+ , $(Me^+)^*$, Me^{2+} , $(Me^{2+})^*$ и т. д., но аналитический сигнал формируют лишь ***возбуждённые свободные атомы***. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению АС.

Зависимость интенсивности излучения от концентрации

В общем случае зависимость интенсивности излучения от концентрации выражается *эмпирическим уравнением Ломакина – Шайбе*:

$$I = aC^b,$$

где a – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы;

b – коэффициент, характеризующий самопоглощение; $0 < b \leq 1$.

При малых концентрациях $b = 1$ (самопоглощение отсутствует), следовательно:

$$I = aC.$$

С увеличением концентрации коэффициент b уменьшается (рис. 36).

Именно поэтому для получения линейной зависимости в большом интервале концентраций используют *билогарифмическую* форму уравнения Ломакина–Шайбе:

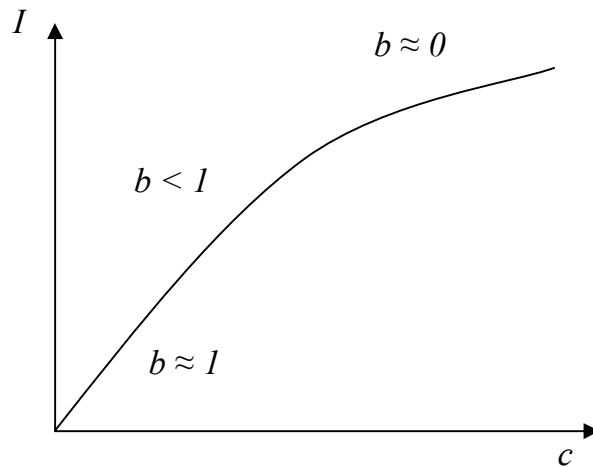


Рис. 36. Влияние самопоглощения на вид зависимости $I = f(C)$.

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C.$$

В этом случае график имеет следующий вид (рис.37).

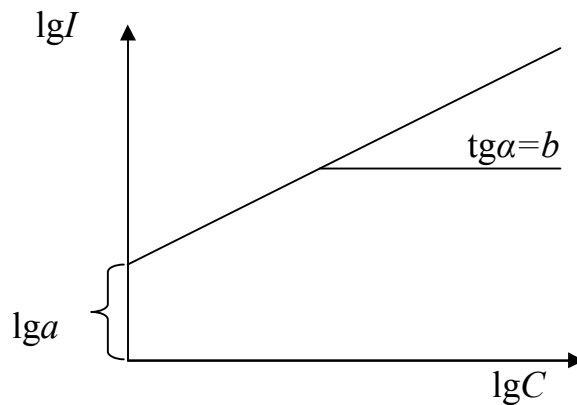


Рис. 37. Зависимость $\lg I = f(\lg C)$.

Причины отклонения от линейной зависимости $I = aC$:

- ионизация в области малых концентраций;
- самопоглощение в области больших концентраций;
- образование соединений в пламени;
- изменение режима работы прибора.

Таким образом, зависимость $I = f(C)$ в большом интервале концентраций в общем случае имеет вид (рис.38).

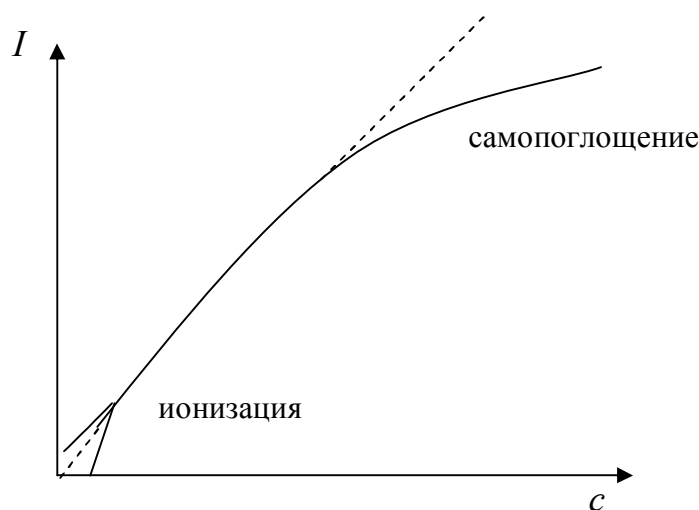


Рис. 38. Зависимость $I = f(C)$.

Факторы, влияющие на аналитический сигнал (помехи) в эмиссионной фотометрии пламени

В методе эмиссионной фотометрии пламени на величину аналитического сигнала влияет большое количество разнообразных факторов, в результате чего возникают различные *помехи* (рис. 39).

Спектральные помехи обусловлены:

- наложением постороннего излучения от других элементов пробы, фона;
- недостаточной монохроматизацией излучения.

Физические помехи обусловлены:

- эффективностью работы распылителя;
- физическими свойствами раствора (поверхностное натяжение, вязкость, плотность).

Для уменьшения физических помех в раствор вводят добавки ПАВ с целью уменьшения вязкости и поверхностного натяжения.

Помехи, связанные с процессами в пламени, вызваны протеканием нежелательных побочных процессов:

- ионизация;
- образование соединений с компонентами пламени;
- самопоглощение.



Рис. 39. Помехи в эмиссионной фотометрии пламени.

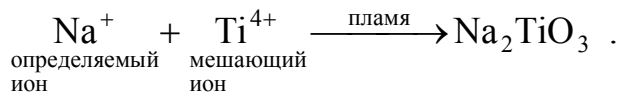
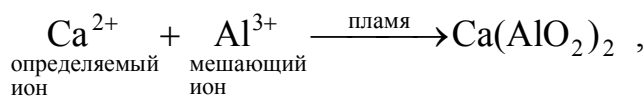
Для уменьшения ионизации в раствор вводят «ионизационные буферы» – соединения элементов, которые подвергаются ионизации ещё легче, чем определяемый элемент.

Химические помехи связаны с образованием в пламени на стадии испарения растворителя новых термически устойчивых соединений с посторонними катионами и анионами пробы.

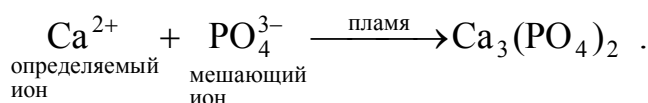
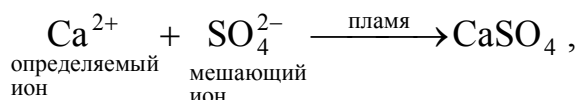
В целом для устранения многих помех необходимо установить ***оптимальный температурный режим*** работы атомизатора.

Катионный и анионный эффекты

Катионный эффект заключается в том, что посторонний катион пробы снижает интенсивность излучения определяемого элемента за счёт образования трудно диссоциирующего соединения (алюмината, титаната и т. п.). Схематично это можно представить следующим образом:



Аналогично, *анионный эффект* заключается в том, что посторонний анион пробы снижает интенсивность излучения определяемого катиона за счёт связывания его в термически устойчивое соединение (сульфат, фосфат и т. п.):



Устранение катионного и анионного эффектов сводится к тому, что в пробу вводят *специальные добавки* («освобождающие» агенты, спектроскопические буферы), которые подавляют нежелательные процессы:

- связывают мешающие ионы в комплексы;
- образуют с мешающими ионами ещё более прочные оксиды, сульфаты, фосфаты и т. п. соединения.

Фактор специфичности

Фактор специфичности (F) – это мера селективности при определении одного элемента в присутствии другого.

Фактор специфичности показывает, при каком отношении концентраций мешающего и определяемого элементов сигнал от мешающего элемента будет равен сигналу от определяемого элемента:

$$F = \frac{C_{\text{меш.}}}{C_{\text{опр.}}} .$$

Например, при определении K^+ в присутствии Na^+ :

$$F = \frac{C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{K}^+}} = 500,$$

то есть, при концентрации Na^+ в 500 раз большей, чем концентрация K^+ , натрий даст такой же сигнал, как и калий.

Приёмы нахождения неизвестной концентрации в эмиссионной фотометрии пламени

Поскольку метод фотометрии пламени является чисто физическим, т. е. не требует проведения химических реакций, то для определения неизвестной концентрации невозможно применить косвенный приём – инструментальное титрование. Для этих целей применяются все остальные известные приёмы (прямые):

- *метод градуировочного графика*: график строят в координатах $I - C$ или $\lg I - \lg C$;
- *метод стандартов* (любой вариант);
- *метод добавок*: очень эффективен для уменьшения систематических погрешностей, вызванных физико-химическими помехами.

2.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ. МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА.

Общие сведения о спектрах поглощения

Спектры поглощения (СП), в отличие от спектров испускания, обусловлены вынужденными электронными переходами, которые происходят под воздействием излучения от внешнего источника.

Для получения СП вещество помещают в поле электромагнитного излучения. Если энергия кванта с частотой ν_i не меньше, чем энергия перехода:

$$E_i \geq \Delta E,$$

то переход может осуществиться, в результате вещество будет поглощать свет с частотой ν_i .

Если энергия кванта с частотой ν_i меньше энергии перехода:

$$E_i < \Delta E,$$

то переход не может осуществиться, поэтому вещество не будет поглощать свет с частотой ν_i .

Следовательно, ***основным условием поглощения*** является совпадение энергии перехода и энергии поглощаемого фотона.

Ещё одним условием поглощения является то, что переход должен быть разрешён правилами отбора. Так, запрещены переходы:

- между уровнями $s \rightarrow d, p \rightarrow f$;
- с участием более одного электрона;
- с изменением спина и т. д.

Область интенсивного поглощения излучения называется **полосой поглощения (ПП)**.

Совокупность полос образует **спектр поглощения**.

Представление спектров поглощения

Спектр поглощения вещества – это графическое изображение распределения поглощаемой им энергии по длинам волн.

По оси ординат можно откладывать:

- оптическую плотность (A) или её логарифм ($\lg A$);
- пропускание (T);
- молярный коэффициент поглощения (ϵ) или его логарифм ($\lg \epsilon$).

По оси абсцисс можно откладывать:

- длину волны (λ);
- частоту (ν);
- волновое число ($\tilde{\nu}$).

Выбор системы координат обусловлен:

- *областью спектрального диапазона*: (в УФ и *vis* областях спектры строят в системе координат $A - \lambda$ (Рис.40 *a*), а в ИК области – в системе координат $T - \nu$ (Рис.40 *b*);
- *целью исследования* например для проведения качественного анализа спектр строят в системе координат $\epsilon - \lambda$, поскольку ϵ не зависит от концентрации вещества (Рис.40 *c*);
- *величиной поглощения* и т. д.

Примерный *вид* спектров поглощения для указанных случаев приведен на рис. 40.

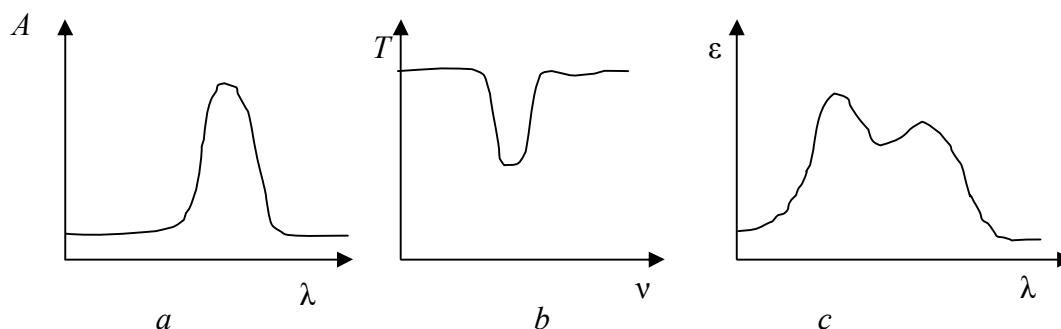


Рис. 40. Примерный вид спектров поглощения.

Общие сведения о молекулярных спектрах

Молекулярные спектры, в отличие от атомных спектров, обусловлены:

- 1) электронными переходами;
- 2) колебаниями атомов в молекуле;
- 3) вращением молекулы как целого.

В зависимости от этого различают *электронные, колебательные и вращательные* молекулярные спектры.

Энергия молекулы (E) складывается из энергии движения электронов ($E_{эл}$), энергии колебания атомов ($E_{кол}$) в молекуле и энергии вращения молекулы как целого ($E_{вр}$):

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$$

причём

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$$

Поэтому электронные спектры наблюдаются в более высокоэнергетических областях спектрального диапазона, а колебательные и вращательные спектры – в области более низких энергий внешнего излучения (табл.5).

Таблица 5

Виды молекулярных спектров поглощения

УФ	vis	ближняя ИК	средняя ИК	дальняя ИК	микроволны
Электронные спектры					
			Колебательные спектры		
				Вращательные спектры	

→ уменьшение E

→ уменьшение ν

→ увеличение λ

Происхождение молекулярных спектров поглощения и их использование в аналитической химии

Вращательные спектры возникают при изменении $E_{вр}$ под действием внешнего излучения. Они имеют линейчатый вид, причём ли-

нии равноудалены на расстояние $2B$, где B – вращательная постоянная (рис.42).

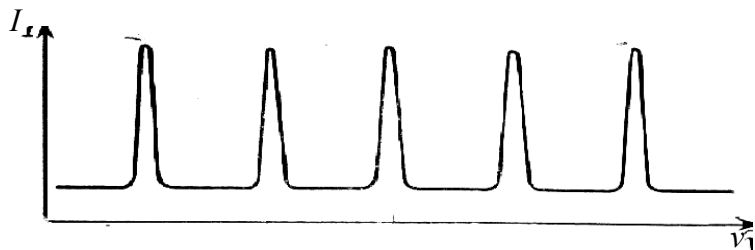


Рис. 41. Вращательный спектр.

Применение вращательных спектров: по значениям B и $\tilde{\nu}$ можно определять межъядерные расстояния, силовые константы. В аналитической химии эти спектры применяются редко.

Колебательные спектры. Изменение $E_{\text{кол}}$ под действием внешнего излучения сопровождается изменением $E_{\text{вр}}$, поскольку $E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$. В результате вместо чисто колебательных переходов у молекулы наблюдаются *колебательно-вращательные переходы*. При этом колебательная спектральная линия превращается в полосу, состоящую из множества линий:

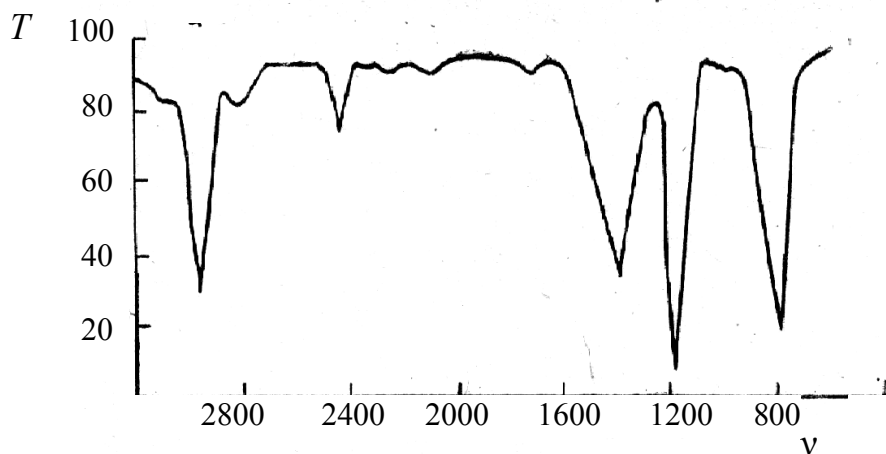


Рис. 42. Колебательный спектр.

Колебательные спектры применяются:

- для *качественного анализа* по положению ПП. Это очень надёжный метод идентификации веществ, поскольку колебательные спектры различных веществ так же индивидуальны, как отпечатки пальцев у людей. Их так и называют «finger prints»;
- для *количественного анализа* – реже из-за низкой точности и необходимости работать в области высоких концентраций.

Электронные спектры. При изменении $E_{эл}$ у молекулы одновременно изменяются $E_{кол}$ и $E_{вр}$, поскольку $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$. В результате вместо чисто электронных переходов наблюдаются *электронно-колебательно-вращательные переходы*. Их число весьма велико, поэтому электронный спектр имеет вид широких перекрывающихся полос, которые возникают в результате наложения большого числа узких полос (рис. 43)

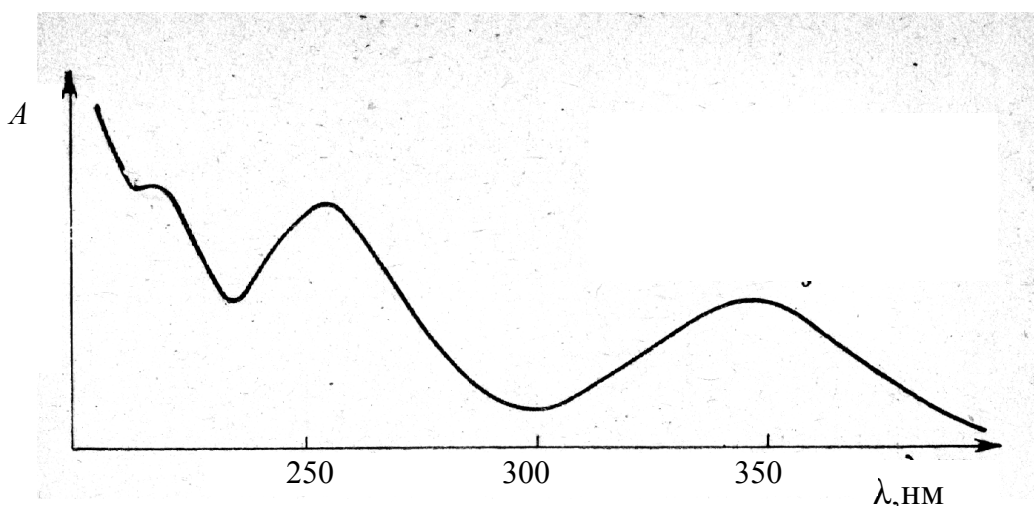


Рис. 43. Электронный спектр.

Электронные спектры применяются:

- для *качественного анализа* – редко, т. к. ПП очень широкие. Но многие органические вещества можно идентифицировать по положению полос в УФ и vis областях (бензол, нафталин, пиридин, витамины А, В₁₂ и т. д.).
- для *количественного анализа* – очень точный и надёжный метод.

Вид и характеристики полос поглощения

Полосы поглощения имеют характерный вид *Гауссовой* (колоколообразной) *кривой* (рис.44).

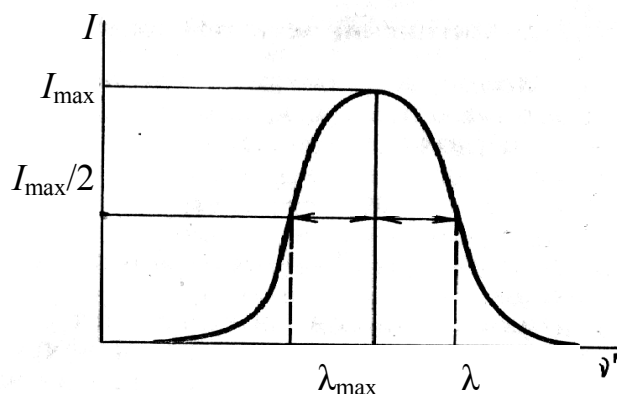


Рис. 44. Полоса поглощения.

Характеристики полос поглощения:

1. *Длина волны в области максимума поглощения* (λ_{max}) – зависит от природы вещества, используется для качественного анализа.
2. *Максимальная интенсивность поглощения* (I_{max}) – зависит от числа поглощающих частиц, вероятности перехода и числа фотонов, испускаемых внешним источником в единицу времени. Используются для количественного анализа.

Мерой интенсивности поглощения являются две величины, которые можно измерить с помощью приборов:

- *светопоглощение* (A) (иначе – поглощение, оптическая плотность);
- *светопропускание* (T) (иначе – пропускание).

Эти величины связаны с концентрацией вещества в растворе:

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

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

где I_0 – интенсивность падающего светового потока;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через слой раствора;

ε – молярный коэффициент поглощения;

l – толщина поглощающего слоя, см;

C – концентрация вещества в растворе, моль/л.

3. *Ширина полосы поглощения ($\Delta\lambda$)*. В электронных спектрах ширина полос очень большая, достигает 1000 нм, а в колебательно-вращательных спектрах полосы узкие, имеют ширину до 10 см^{-1} .

Основной закон светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера)

Если на слой раствора толщиной l падает световой поток с интенсивностью I_0 , и в результате поглощения света веществом, интенсивность прошедшего светового потока I уменьшается (рис.45),

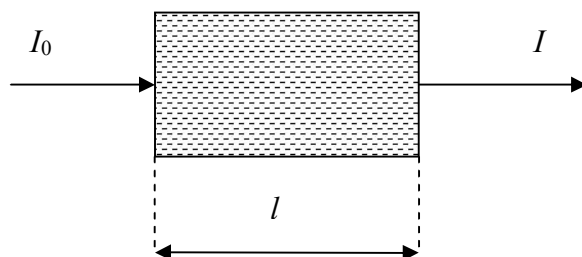


Рис. 45. Схема прохождения света через слой раствора.

то по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$$

Это экспоненциальная форма записи основного закона светопоглощения. В количественном анализе более удобно пользоваться логарифмической формой записи этого же закона:

$$A = \varepsilon l C$$

Графически закон можно представить в виде (рис.46).

Как следует из графика, тангенс угла наклона графика равен произведению εl . Поскольку в условиях эксперимента $l = \text{const}$, то молярный коэффициент поглощения ε характеризует чувствительность методики анализа.

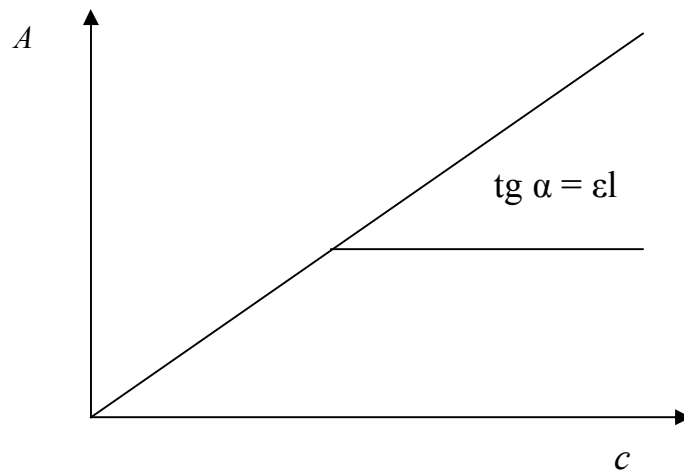


Рис. 46. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора.

В количественном анализе чаще всего используется молярная концентрация, в этом случае коэффициент поглощения ϵ называют молярным. Если же используется массовая концентрация, то коэффициент поглощения ϵ называют удельным.

Коэффициент поглощения (погашения, экстинкции) ϵ характеризует способность вещества поглощать свет. Величина ϵ зависит от длины волны падающего света и природы вещества, в очень незначительной степени – от температуры. Если переход разрешён, то $\epsilon = 10^3-10^5$.

Условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера:

- раствор должен быть разбавленным ($C < 0,01$ моль/л);
- свет должен быть монохроматическим и параллельным;
- не должно протекать побочных химических реакций с участием поглощающих частиц;
- показатель преломления растворов должен быть постоянным;
- температура должна быть постоянной.

Если эти условия не соблюдаются, то будут наблюдаться *отклонения* от закона Бугера – Ламберта – Бера (рис.47).

Причины отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера:

1. *Истинные* – связаны с изменением показателя преломления растворов при изменении концентрации. При малых концентрациях этим пренебрегают.

2. *Кажущиеся* – химические и инструментальные. Химические причины связаны с протеканием *побочных реакций*, в результате чего меняется число и природа поглощающих частиц:

- протолиз;
- комплексообразование;
- окислительно-восстановительные реакции;
- осаждение;
- ассоциация и диссоциация;
- гидролиз;
- таутомерия и др.

За счёт химических причин могут наблюдаться и положительные, и отрицательные отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Инструментальные причины связаны с *недостаточной монохроматизацией* света, *рассеянием* и *случайным излучением* (возвращаясь в исходное состояние, молекула теряет энергию не в виде теплоты, а в виде излучения). За счёт инструментальных причин наблюдаются отрицательные отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера.

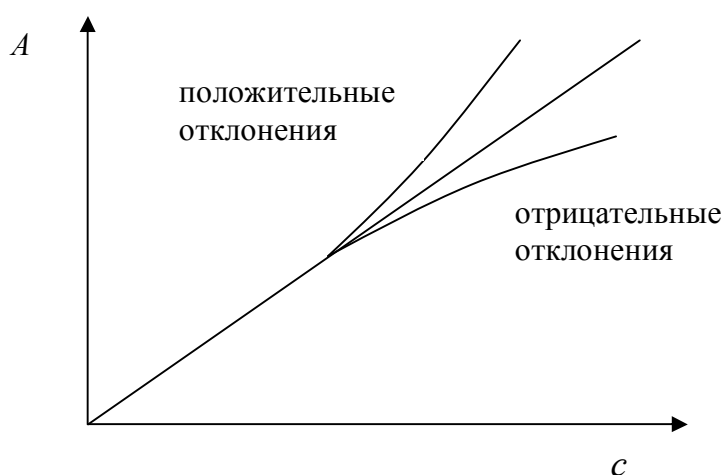


Рис. 47. Отклонения от закона Бугера – Ламберта - Бера.

Закон аддитивности светопоглощения

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается закон аддитивности светопоглощения:

Оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей компонентов ($A_{\text{смеси}} = \sum A_i$).

Это справедливо, если:

- каждый компонент смеси подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера;
- между компонентами смеси отсутствует химическое взаимодействие.

Классификация методов молекулярного абсорбционного анализа

В зависимости от области оптического диапазона, способа измерения и монохроматичности используемого света различают следующие методы молекулярного абсорбционного анализа.

1. *Фотометрические методы* – основаны на поглощении света веществом в УФ и видимой областях и использовании электронных СП. Включают в себя три метода:

- *Визуальная колориметрия* – основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом;
- *Фотоколориметрия* – основана на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, фотоэлектрическим способом;
- *Спектрофотометрия* – основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор, фотоэлектрическим способом.

2. *ИК-спектроскопия* – основана на поглощении света веществом в ИК-области и использовании колебательных СП.

Общие черты и различия фотометрических методов представлены в табл.6.

Таблица 6

Фотометрические методы анализа

Метод	Визуальная колориметрия	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
Тип прибора	нет или визуальный колориметр	фотоколориметр	спектрофотометр
Рабочая область	vis	vis	УФ, vis, ИК (ближняя)

Метод	Визуальная колориметрия	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
Монохроматизатор	нет	светофильтры, дифракционные решётки	призмы, дифракционные решётки
Приёмник света	глаз	фотоэлемент	фотоэлемент

Аналитические возможности и метрологические характеристики фотометрических методов анализа

Метрологические характеристики:

- *Высокая чувствительность.* Предел определения составляет $10^{-4}\%$ или $C_{\min} = 10^{-6} - 10^{-7}$ моль/л. Чувствительность метода увеличивается при увеличении молярного коэффициента поглощения ϵ , степени монохроматичности используемого света, а также при измерениях в области λ_{\max} .
- *Высокая точность.* Составляет 3–5%, иногда до 1–2% и даже до 0,5–1%. При этом точность спектрофотометрического метода выше, чем фотоколориметрического, за счёт использования строго монохроматического света.
- *Высокая селективность.*
- *Хорошая воспроизводимость результатов.*
- *Простота выполнения, простота оборудования* (кроме спектрофотометрии).

Аналитические возможности:

- Для *качественного анализа* методы используются редко из-за большой ширины полос поглощения в УФ- и vis-областях.
- Для *количественного анализа* методы используются очень широко. Можно анализировать вещества, которые поглощают свет в оптическом диапазоне или образуют продукты, способные поглощать свет в этом же диапазоне. К таким веществам относится огромное количество неорганических и органических веществ и их смесей. *Например*, фотометрические методы позволяют проводить анализ руд, минералов, природных объектов, используются для контроля технологических процессов в электронной и химической промыш-

ленности, для контроля загрязнений окружающей среды, решения экологических проблем.

Аналитические возможности и метрологические характеристики ИК-спектроскопии

Метрологические характеристики.

- *Низкая чувствительность.* Связана с низкими значениями молярного коэффициента поглощения ϵ многих веществ в ИК-области. Предел определения составляет 0,1–10 %.
- *Низкая точность.*
- *Высокая селективность.*
- *Сложность выполнения, сложность оборудования.*

Аналитические возможности.

- Для *качественного анализа* метод используется очень широко. ИК-спектроскопия – это надёжный и однозначный метод идентификации веществ («отпечатки пальцев»).
- Для *количественного анализа* метод используется редко. Определение основано на законе Бугера – Ламберта – Бера, но очень часто наблюдаются отклонения от него. Применяют метод градуировочного графика. В основном анализируют органические вещества и неводные растворы. Гораздо реже проводят анализ неорганических веществ и водных растворов, поскольку вода сильно поглощает в ИК-области. Кроме того, кюветы из KBr, NaCl и т. п. материалов растворяются в воде. *Примером* определения неорганических веществ методом ИК-спектроскопии может служить определение кварца в угольной пыли и определение асбеста в воздухе.

Таким образом, ИК-спектроскопия как метод количественного анализа имеет множество недостатков и ограничений. В то же время как метод исследования ИК-спектроскопия является одним из *основных методов установления структуры веществ.*

Визуальная колориметрия

Визуальную колориметрию в анализе впервые применил К. Гейне в 1845 г.

Метод визуальной колориметрии основан на визуальном сравнении окраски растворов. Метод применяют:

- для проведения *оценочных анализов.* *Например,* при определении гемоглобина в крови важна не абсолютная цифра, а попадание результата в требуемый интервал значений 115–145 г/л.

- для проведения анализа в *полевых условиях*.

Человеческий глаз может точно установить только равенство световых потоков. Из закона Бугера – Ламберта – Бера видно, что световые потоки можно уравнять тремя способами: изменяя I_0 , C или l :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$$

В связи с этим различают три группы методов визуальной колориметрии.

1. *Методы, основанные на изменении I_0* света, падающего на анализируемый и холостой растворы: метод диафрагмирования.
2. *Методы, основанные на изменении C* : метод стандартных серий (шкалы), метод дублирования (колориметрического титрования), метод разбавления.
3. *Методы, основанные на изменении l* : метод уравнивания.

Основные этапы и выбор условий фотометрического определения

При проведении анализа с использованием фотометрических методов предварительно необходимо выбрать *оптимальные условия* определения.

1. *Длина волны λ или светофильтр*. Экспериментально находят λ_{\max} (область наибольшего поглощения) (рис. 48).

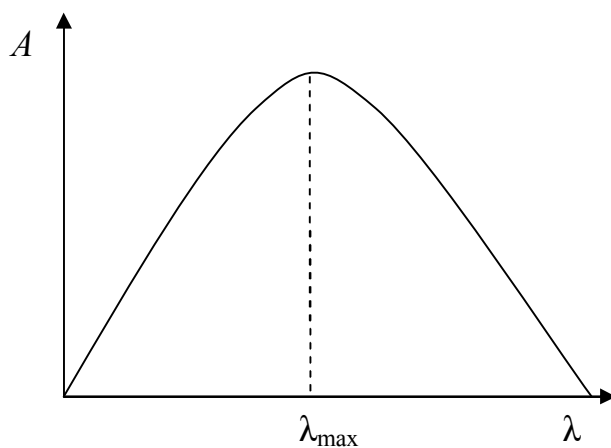


Рис. 48. Определение λ_{\max} .

2. Толщина кюветы l . Толщина кюветы должна быть такой, чтобы измеренное значение светопоглощения входило в оптимальный интервал или было близко к оптимальному значению светопоглощения:

$$\Delta A_{\text{ОПТИМ}} = 0,1 \div 0,7,$$

$$A_{\text{ОПТИМ}} = 0,434.$$

При этом погрешность измерения A минимальна (рис. 49).

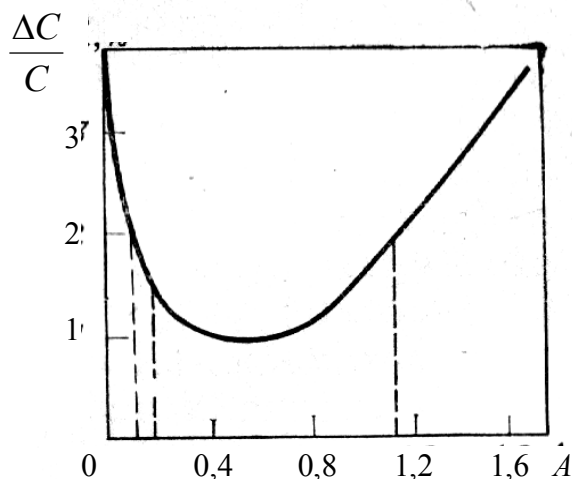


Рис. 49. Зависимость погрешности определения от величины светопоглощения.

3. Область концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ линейна.

Основные этапы проведения фотометрического анализа:

- Перевод пробы в раствор, отделение мешающих компонентов.
- Проведение фотометрической реакции, если $\varepsilon < 10^3$.

Фотометрическая реакция – это реакция, которая приводит к появлению или изменению окраски раствора.

Например, при фотометрическом определении неорганических веществ чаще всего используются фотометрические реакции комплексообразования с неорганическими и, особенно, органическими реагентами. При фотометрическом определении органических веществ преимущественно используются реакции синтеза интенсивно окрашенных соединений – азосоединений, полиметиновых и хинонилиновых красителей и т. д.

- Измерение светопоглощения.
- Расчёт результатов анализа.

Фотометрический анализ двухкомпонентных смесей

Часто возникает необходимость определения двух веществ в смеси без предварительного разделения компонентов. Метод фотоколориметрии в ряде случаев позволяет провести такое определение. При этом возможность проведения анализа и используемые приёмы зависят от взаимного расположения спектров поглощения обоих веществ. Рассмотрим все возможные случаи по отдельности.

1. Спектры поглощения компонентов не накладываются (рис.50).

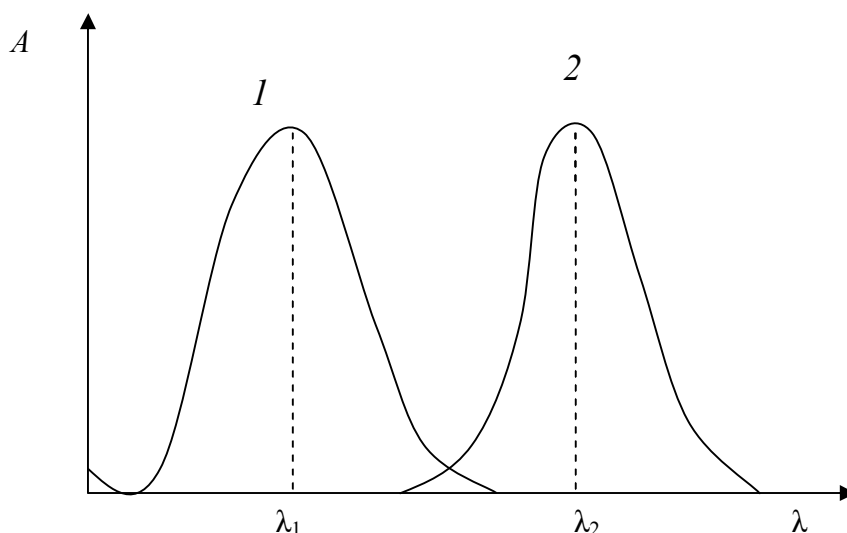


Рис. 50. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси, когда спектры двух соединений не накладываются.

В этом случае измеряют светопоглощение смеси ($A_{см}$) при двух длинах волн λ_1 и λ_2 . Затем концентрацию каждого компонента находят, как обычно. При этом

$$A_{см}^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} \text{ и } A_{см}^{\lambda_2} = A_2^{\lambda_2} .$$

Таким образом, компоненты смеси не мешают определению друг друга.

2. Спектры поглощения компонентов частично накладываются (рис.51).

В этом случае измеряют светопоглощение смеси при двух длинах волн λ_1 и λ_2 . Затем концентрацию компонента (2) находят, как обычно. При этом

$$A_{см}^{\lambda_2} = A_2^{\lambda_2} .$$

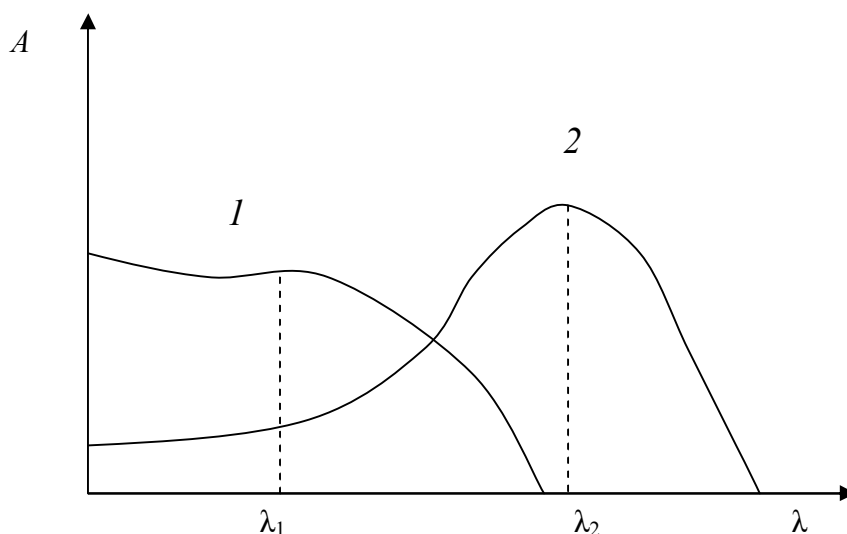


Рис. 51. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси, когда спектры двух соединений частично накладываются.

При λ_1 используют закон аддитивности:

$$A_{см}^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} .$$

На практике предварительно строят три градуировочных графика: для каждого компонента (1) при λ_1 и для компонента (2) при λ_2 .

Измерив $A_{см}^{\lambda_1}$ и $A_{см}^{\lambda_2}$, поступают следующим образом:

- по градуировочному графику для вещества (2) при λ_2 находят C_2 , используя значение $A_{см}^{\lambda_2} = A_2^{\lambda_2}$;
- по градуировочному графику для вещества (2) при λ_1 , используя значение C_2 , находят светопоглощение этого вещества при данной длине волны $A_2^{\lambda_1}$;

- рассчитывают светопоглощение вещества (1) при λ_1 , используя закон аддитивности:

$$A_1^{\lambda_1} = A_{см}^{\lambda_1} - A_2^{\lambda_1} ;$$

- по калибровочному графику для вещества (1) при λ_1 находят C_1 , используя значение $A_1^{\lambda_1}$.

Таким образом, в случае частичного наложения спектров поглощения компонентов смеси фотометрическое определение каждого компонента возможно, но достаточно трудоёмко.

3. Спектры поглощения компонентов накладываются во всей видимой области (рис.52).

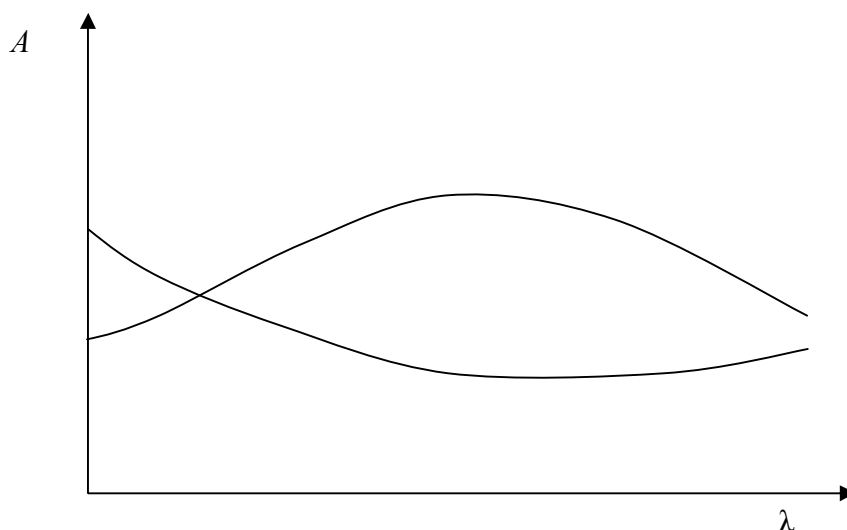


Рис. 52. Спектры двух соединений накладываются во всей области спектра

В этом случае фотометрическое определение каждого компонента провести невозможно.

Спектрофотометрический анализ двухкомпонентных смесей

Методом спектрофотометрии, в отличие от метода фотоколориметрии, в любом случае взаимного расположения спектров поглощения двух веществ можно провести определение обоих компонентов в смеси без предварительного разделения. Рассмотрим все возможные случаи по отдельности.

1. Спектры поглощения компонентов не накладываются. Справедливо всё, описанное в п. 1 предыдущего раздела.

2. Спектры поглощения компонентов перекрываются во всей используемой области длин волн. В этом случае используют *расчётный метод Фирордта*. Он основан на законе аддитивности поглощения.

Сущность метода: если в смеси содержится 2 поглощающих вещества, то измеряют светопоглощение смеси при 2 различных длинах волн. Затем составляют систему из 2 уравнений с 2 неизвестными концентрациями и решают её относительно C_1 и C_2 . Значения ϵ для

каждого компонента при каждой длине волны определяют предварительно.

При составлении системы уравнений используют основной закон светопоглощения и закон аддитивности:

$$\begin{aligned} A_{\text{см}}^{\lambda_1} &= A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l; \\ A_{\text{см}}^{\lambda_2} &= A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l. \end{aligned}$$

3. Спектры поглощения компонентов частично накладываются. В этом случае система уравнений Фирордта упрощается. Например, если вещество (2) не поглощает свет при длине волны λ_2 , то получаем:

$$\begin{aligned} A_{\text{см}}^{\lambda_1} &= A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l; \\ A_{\text{см}}^{\lambda_2} &= A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l. \end{aligned}$$

Приёмы нахождения неизвестной концентрации в фотометрических методах анализа

В фотометрических методах анализа можно использовать все известные приёмы нахождения концентрации по величине аналитического сигнала:

- *Метод градуировочного графика*. Используется для серийных анализов. Делают минимум 5–8 измерений для стандартных растворов при $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$. График строят в координатах $A - C$. Метод применяют даже в случае отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера. В этом случае график строят по большему числу точек.
- *Метод стандартов* (молярного коэффициента, сравнения). Используют при одиночных определениях, причём метод двух стандартов (ограничивающих растворов) оказывается точнее.
- *Метод добавок*. Используют для анализа реальных объектов любой вариант метода (расчётный или графический). Необходимым условием применимости метода является подчинение закону Бугера – Ламберта – Бера. При подборе величины добавки необходимо придерживаться условия:

$$A_{x+\text{доб.}} - A_x \geq 0,1.$$

- *Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование*. Основано на измерении оптической плотности в ходе титрования (см. следующий раздел).

Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование

Метод основан на определении конечной точки титрования (т. э.) по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора. Титрование проводят, измеряя светопоглощение после добавления каждой порции титранта.

Если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, обладает собственным поглощением, проводят *безындикаторное титрование*, а если не обладает или оно очень мало – *индикаторное*. Индикатор образует окрашенное соединение с определяемым веществом или с избытком титранта.

Для титрования выбирают аналитическую длину волны, соответствующую максимуму поглощения:

- титруемого вещества, титранта или продукта реакции (безындикаторное титрование);
- прибавленного индикатора (индикаторное титрование).

По результатам измерения светопоглощения раствора строят кривую титрования в координатах $A - V(R)$, мл. По *излому* на ней (в случае безындикаторного титрования) или по *перегибу на скачке* (в случае индикаторного титрования) находят т. э. Зная расход титранта, рассчитывают концентрацию или массу определяемого вещества по закону эквивалентов.

При безындикаторном титровании получают линейную кривую титрования. Резкий излом на ней наблюдается сравнительно редко, поэтому чаще всего т. э. находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования (рис. 53, *кривые 2, 4*). При индикаторном титровании получается логарифмическая кривая титрования со скачком (рис. 53, *кривые 7, 8*). Точка перегиба (середины скачка) находится графически, как и в других методах титрования (рис. 53).

В фотометрическом титровании можно использовать все реакции, применяемые в титриметрии, – кислотно-основное взаимодействие, реакции окисления-восстановления, комплексообразования. Кроме того, метод фотометрического титрования позволяет анализировать смеси веществ. В этом случае на кривой наблюдается несколько изломов или скачков, соответствующих последовательному титрованию компонентов. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с другими титриметрическими методами, более точен, чем прямая фотометрия. В нем можно использовать реакции, для которых значение константы равновесия является невысо-

ким либо в ходе которых образуются неустойчивые продукты реакции, проводить определение при длине волны, при которой поглощают и другие компоненты раствора (поскольку не используется абсолютное значение A).

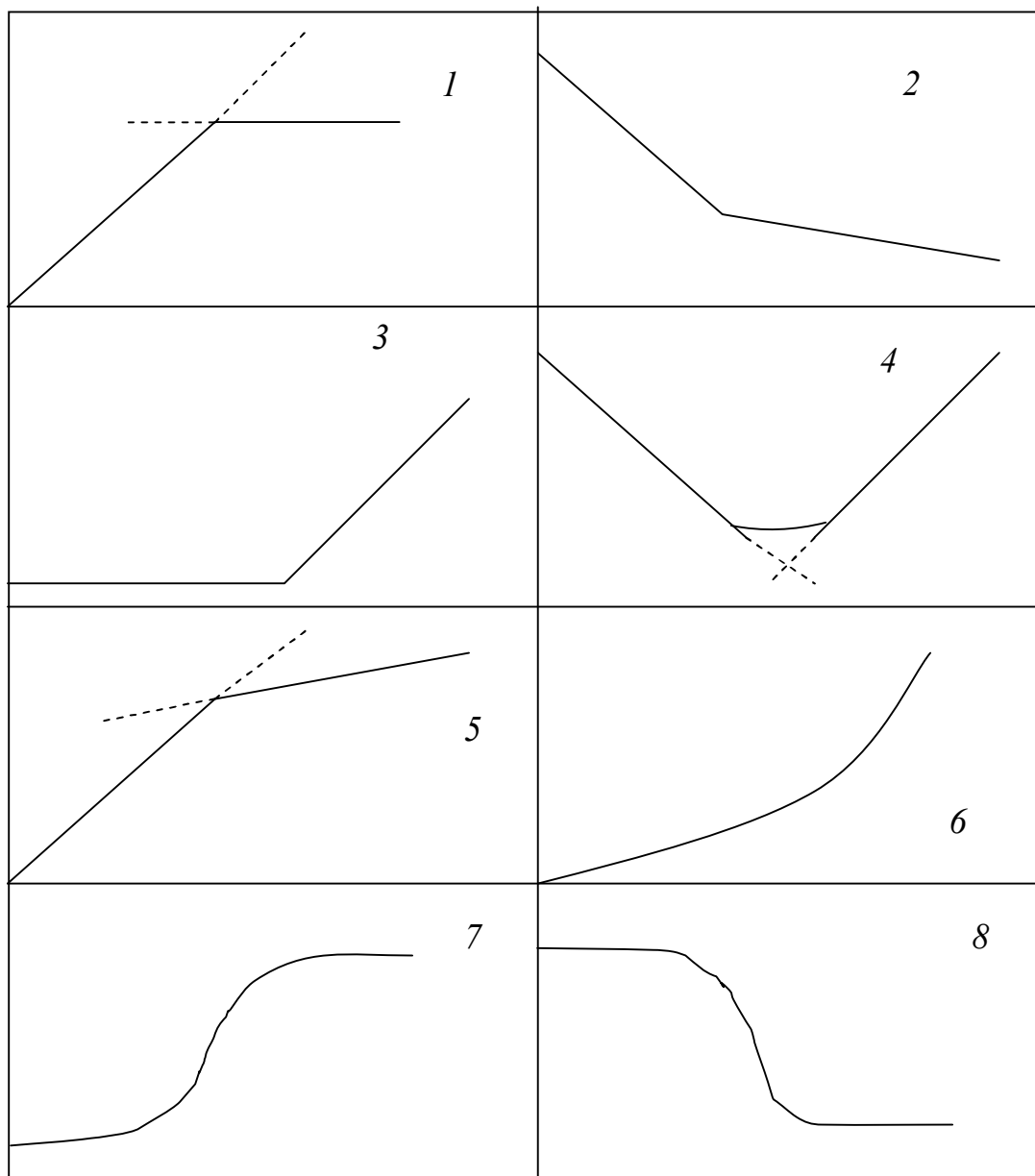


Рис. 53. Типы кривых фотометрического титрования:
 безындикаторного по поглощению: 1 – продукта реакции; 2 – определяемого вещества; 3 – титранта; 4 – определяемого вещества и титранта; 5, 6 – продукта и титранта;
 индикаторного по поглощению продукта взаимодействия: 7 – определяемого вещества с индикатором; 8 – титранта с индикатором

Основные узлы и общий принцип работы приборов абсорбционной спектроскопии

Приборы абсорбционной спектроскопии – фотокolorиметры, абсорбциометры, спектрофотометры – очень разнообразны, но все они имеют общие узлы:

- источник излучения;
- монохроматизатор;
- кювета с образцом;
- детектор (приёмник излучения);
- индикатор (измерительное устройство).

Принципиальная схема прибора показана на рис. 54.



Рис. 54. Принципиальная схема прибора абсорбционной спектроскопии

Общий принцип работы любого прибора абсорбционной спектроскопии заключается в следующем. Поток света от внешнего источника излучения проходит через монохроматизатор. Монохроматический поток света проходит через кювету с раствором и попадает на детектор, который преобразует световую энергию в электрическую. Затем с помощью измерительного устройства регистрируют отношение фототоков в виде оптической плотности A или пропускания T .

Измерение A основано на сравнении сигналов от анализируемого раствора и раствора сравнения. При этом принимают $A_{\text{ср}} = 0$.

В зависимости от спектральной области используют различные источники света, монохроматизаторы, материал кювет и детекторы (табл.7).

В качестве источников УФ-излучения применяют газоразрядные лампы – водородную, дейтериевую, ртутную, ксеноновую. Для получения света в видимой области используют обычные лампы накаливания с вольфрамовой спиралью. Особые источники излучения применяют в ИК-области. *Штифт Нернста* – это стержень из оксидов РЗЭ, нагретый до 1500 °С, а *глобар* – стержень из SiC, нагретый до 1300 °С. Они являются источниками теплового излучения.

Различные монохроматизаторы позволяют получать свет с разной степенью монохроматичности:

- *Призмы* пропускают свет с одной длиной волны, т. е. строго монохроматический. Свет разлагается за счёт явления преломления. Призмы устанавливают на спектрофотометрах.
- *Дифракционные решётки* пропускают узкую полосу света от 2–3 до 5–7 нм. Свет разлагается за счёт явлений дифракции и интерференции. Дифракционные решётки устанавливают на спектрофотометрах и современных моделях фотоколориметров.
- *Светофильтры* пропускают более широкую полосу света 20–30 нм. Их устанавливают на фотоколориметрах.

Таблица 7

Основные узлы приборов

Узел	Область оптического диапазона		
	УФ	vis	ИК
Источник излучения	Газоразрядные лампы	Лампы накаливания	Штифт Нернста, глобар
Монохроматизатор	Кварцевые призмы, дифракционные решётки	Стеклянные призмы, дифракционные решётки, светофильтры	Призмы из KBr, дифракционные решётки
Материал кювет	Кварц	Стекло	NaCl, KBr и др.
Детектор	Фотоэлементы, фотоумножители		Термоэлементы, термопары, термисторы, болометры

Основное требование к материалу кювет – прозрачность в данной области спектра. Именно поэтому в УФ-области необходимо пользоваться кварцевыми кюветами, в видимой – стеклянными, а в ИК-области – кюветами, изготовленными из плавленных галогенидов.

В качестве детектора в приборах абсорбционной спектроскопии, как и в приборах эмиссионной фотометрии пламени, используются фотоэлементы и фотоумножители. Принцип работы фотоэлементов основан на явлении *внешнего и внутреннего фотоэффекта*.

Внешний фотоэффект заключается в том, что происходит отрыв электрона от поверхности, на которую падает фотон. В результате возникает электрический ток. При внутреннем фотоэффекте происходит увеличение электропроводности проводника под действием света.

В роли индикатора чаще всего выступает *микроамперметр*.

2.3. НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ

Метод нефелометрии предложен в 1912 г. учёным Ф. Кобером.

Сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа заключается в следующем. Определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение (МРС), которое может находиться в виде *взвеси*. Затем измеряют интенсивность света, рассеянного суспензией (нефелометрия) или прошедшего через неё (турбидиметрия) (рис.55).

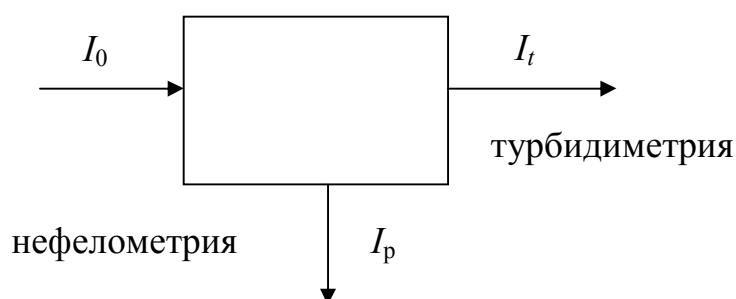


Рис. 55. Принципиальная схема световых потоков при нефелометрических и турбидиметрических измерениях

При этом интенсивность светового потока меняется, а длина волны излучения остаётся постоянной.

В этих методах используют *селективные реакции осаждения*, к продукту которых предъявляются следующие требования:

- продукт реакции должен быть практически нерастворим;
- продукт реакции должен находиться в растворе в виде суспензии, а не в виде осадка.

Аналитические возможности и метрологические характеристики нефелометрии и турбидиметрии

Аналитические возможности.

С помощью методов нефелометрии и турбидиметрии можно определять малые концентрации (< 100 мг/л) многих ионов, которые образуют МРС:

- галогенид-ионы Γ^- в виде $\text{Ag}\Gamma$;
- SO_4^{2-} в виде BaSO_4 ;
- анионы, которые образуют белые или бесцветные осадки ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-});
- реже – катионы, которые образуют белые или бесцветные осадки (Ag^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+}).

Эти методы выбирают для проведения анализа в двух случаях:

- 1) если вещество невозможно определить фотометрически, т. к. для него неизвестны цветные реакции (*например*, SO_4^{2-} , Cl^-);
- 2) если осаждение МРС оказывается более чувствительным, чем позволяют существующие фотометрические методы.

Применение методов нефелометрии и турбидиметрии ограничено, т. к. на аналитический сигнал сильно влияет размер частиц суспензии и их форма. *Например*, мелкие кристаллы BaSO_4 могут принимать разную форму, что влияет на рассеяние света.

Метрологические характеристики:

- *Невысокая точность* – от 2–5% до 10–15%.
- *Высокая чувствительность* – главное достоинство этих методов. Нефелометрия является более чувствительным методом, чем турбидиметрия, поскольку рассеянный свет наблюдают на тёмном фоне. *Например*, при определении SO_4^{2-} в виде BaSO_4 предел определения составляет $C_{\min} = 0,01\text{--}0,1$ мг/л.
- *Простота выполнения и оборудования.*
- *Низкая воспроизводимость результатов*, которая обусловлена тем, что трудно добиться, чтобы размер и форма частиц воспроизводились.

Взаимодействие света со взвешенными частицами

Основным явлением, которое имеет место при взаимодействии света со взвешенными частицами, является *рассеяние* (поглощения света практически не происходит).

Рассеяние – это случайное изменение направления распространения света.

Рассеяние зависит от следующих факторов.

1. *Длины волны* падающего света: чем больше λ , тем меньше I_p .
2. *Размера и формы* частиц:
 - для небольших частиц ($r \leq 0,1\lambda$) наблюдается рэлеевское рассеяние, в этом случае $I_p \sim 1 / \lambda^4$;

- для более крупных частиц ($0,1\lambda < r \leq 2/3\lambda$) наблюдается рассеяние Тиндаля, в этом случае степень при λ уменьшается;
- для очень больших частиц ($r > \lambda$) наблюдается отражение света, которое не зависит от λ .

На рис. 56 показана зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц BaSO₄.

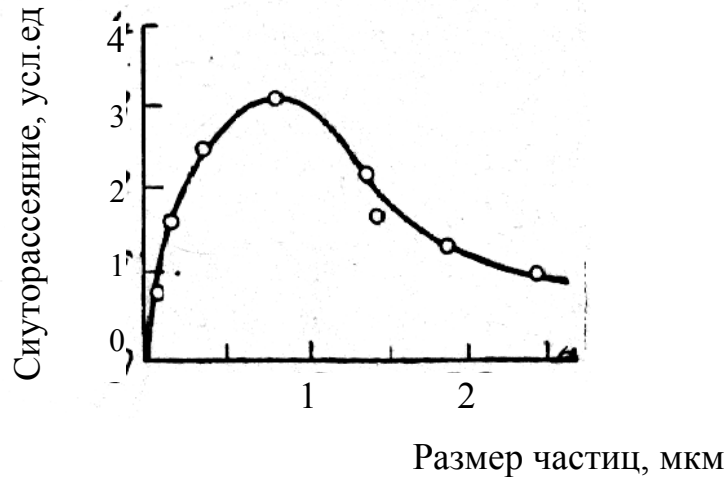


Рис. 56. Зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц BaSO₄

Закон Рэлея

Закон Рэлея отражает зависимость интенсивности рассеянного света I_p от следующих факторов:

- V – объём рассеивающей частицы;
- N – число частиц в данном объёме;
- $n_{\text{част}}$ и $n_{\text{ср}}$ – показатели преломления частиц и среды;
- λ – длина волны падающего света;
- I_0 – интенсивность падающего света;
- θ – угол рассеивания;
- R – расстояние от частицы до приёмника излучения.

Эмпирически установлен вид этой зависимости:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{n_{\text{част}}^2 - n_{\text{ср}}^2}{n_{\text{ср}}^2} \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot R^2} \cdot (1 + \text{Cos}^2\beta).$$

Закон Рэлея выполняется, если $r \leq 0,1\lambda$. При $r > 0,1\lambda$ наблюдаются отклонения от закона Рэлея, что приводит к нарушению линейности графика.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации. Условия проведения измерений

При соблюдении условий проведения измерений:

- один и тот же прибор;
- одна и та же методика анализа;
- $\lambda = \text{const}$;
- размер частиц $r \approx \text{const}$

используют следующие уравнения связи аналитического сигнала и концентрации:

1. В нефелометрии уравнение Рэлея приводят к виду

$$I_p = k \cdot C,$$

где k объединяет все постоянные величины.

2. В турбидиметрии измеряют не саму интенсивность прошедшего через суспензию света I_t , а кажущуюся оптическую плотность $A_{\text{каж}}$:

$$A_{\text{каж}} = \lg \frac{I_t}{I_0}.$$

Эмпирически установленная зависимость $A_{\text{каж}}$ от многих факторов имеет вид:

$$A_{\text{каж}} = K \cdot \frac{l \cdot C \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4},$$

где K – коэффициент пропорциональности;
 l – толщина поглощающего слоя;
 C – концентрация вещества в растворе;
 d – диаметр частиц;
 α – константа, зависящая от метода измерения;
 λ – длина волны падающего света.

При соблюдении описанных выше условий её приводят к виду

$$A_{\text{каж}} = k \cdot l \cdot C,$$

где k – молярный коэффициент мутности.

Поскольку аналитический сигнал сильно зависит от размера частиц суспензии, то необходимо строго соблюдать идентичность условий приготовления суспензий:

- определённый порядок смешения реагентов;
- одинаковая скорость смешения реагентов;
- одинаковые концентрации исходных растворов;
- постоянная температура;
- добавление стабилизаторов (агар, желатин и т. п.);
- одинаковое время выдержки приготовленных суспензий.

Приёмы нахождения неизвестной концентрации в нефелометрии и турбидиметрии

В нефелометрии и турбидиметрии чаще всего используют два из четырёх известных приёмов нахождения концентрации по величине аналитического сигнала:

- *Метод градуировочного графика.*
- *Нефелометрическое и турбидиметрическое титрование.* Основано на измерении I_r или $A_{\text{каж}}$ в ходе титрования. Кривые титрования всегда имеют вид, показанный на рис.57.

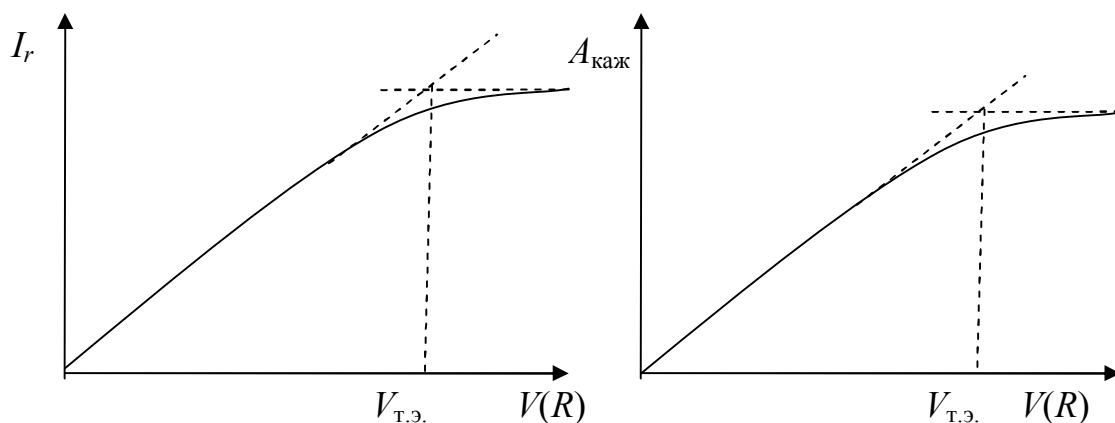


Рис. 57. Кривые нефелометрического и турбидиметрического титрования

Возрастание сигнала до т. э. связано с тем, что на этом этапе титрования образуются всё новые и новые порции осадка, поэтому мутность раствора возрастает. После т. э. осадок перестаёт образовываться, и мутность остаётся практически постоянной или

незначительно понижается за счёт разбавления раствора при титровании.

Метод стандартов и метод добавок используются редко, что обусловлено низкой точностью нефелометрического и турбидиметрического методов анализа.

Приборы для нефелометрических и турбидиметрических измерений

Для нефелометрических измерений используют *нефелометры*. Они аналогичны фотоколориметрам. Отличие заключается в том, что наблюдают не проходящий, а рассеянный свет, располагая фотоэлемент сбоку кюветы (обычно перпендикулярно падающему свету).

Для турбидиметрических измерений можно использовать приборы абсорбционной спектроскопии – фотоколориметры, абсорбциометры, спектрофотометры, а также специальные приборы – *фототурбидиметры*. Они отличаются от фотоколориметров наличием мешалки, благодаря чему частицы суспензии не оседают.

Принципиальная схема приборов показана на рис. 58.

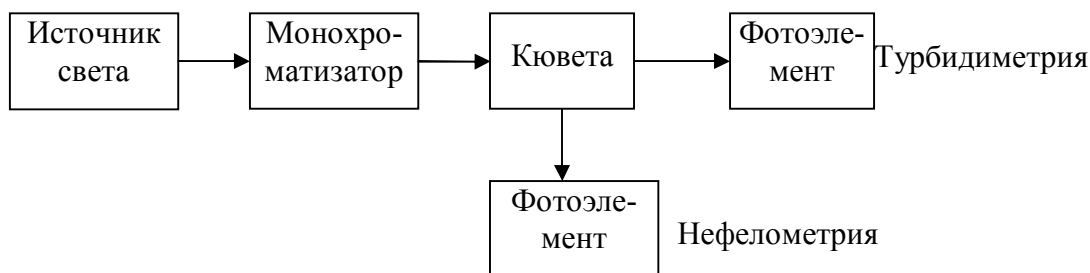


Рис. 58. Принципиальная схема приборов для нефелометрических и турбидиметрических измерений

Основные узлы приборов для нефелометрических и турбидиметрических измерений:

- *источник излучения* – лампа накаливания, т. к. измерения проводятся только в видимой части спектра;
- *монохроматизатор* – светофильтр или дифракционная решётка;
- *кювета с образцом* – стеклянная;
- *детектор (приёмник излучения)* – фотоэлемент;
- *индикатор (измерительное устройство)* – микроамперметр.

2.4. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия – старейший оптический метод анализа, основы которого заложены Ньютоном, Эйлером и М. В. Ломоносовым.

Метод основан на измерении относительных показателей преломления (n).

Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча.

Если луч проходит из среды (1) с меньшей преломляющей способностью в среду (2) с большей преломляющей способностью, то угол падения α будет больше угла преломления β (рис.59).

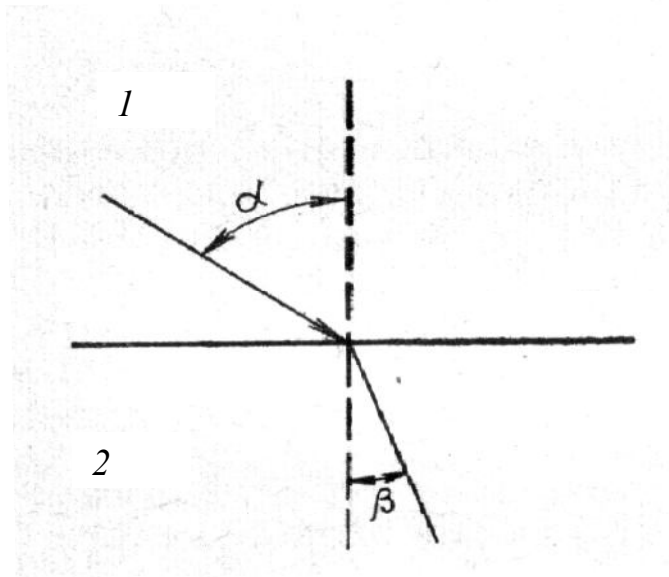


Рис. 59. Переломление света на границе двух оптических сред

Согласно закону преломления,

$$n_2 = \frac{\text{Sin}\alpha}{\text{Sin}\beta},$$

где n_2 – относительный показатель преломления среды (2) по отношению к среде (1).

Кроме того, показатель преломления можно выразить через скорости света в средах (1) и (2):

$$n_2 = \frac{v_1}{v_2}.$$

Для большинства жидкостей показатель преломления равен $1,3 \div 1,7$.

Аналитические возможности и метрологические характеристики метода

Аналитические возможности.

С помощью метода рефрактометрии можно проводить:

1. *Качественный анализ* (идентификацию индивидуальных веществ), поскольку показатель преломления – характерная для данного вещества константа. Например, рефрактометрически контролируют подлинность жидких лекарственных форм (эфирные масла, витамины, сахарные сиропы и т. п.).

2. *Количественный анализ*, который основан на зависимости показателя преломления от концентрации вещества. Рефрактометрически можно анализировать 1-, 2- и 3-компонентные системы (лекарственные препараты, спирты, сахара и др.). Однако чаще всего проводят анализ 2-компонентных растворов. Например, можно проводить количественный анализ солей в водных растворах (NaCl, NaBr, NaI, KBr, KI, CaCl₂, MgSO₄, NaHCO₃, Na₂S₂O₃ и т. д.). Для анализа 3-компонентных смесей необходимо дополнительно определить другие величины – плотность или вязкость.

Метрологические характеристики.

- *Низкая точность*, но чем больше разница в показателях преломления компонентов смеси, тем выше точность.
- *Низкая чувствительность*, поэтому метод используется при анализе в области высоких концентраций (> 1 %).
- *Низкая селективность*, поскольку n – «неспецифическая» величина (для разных веществ значения n могут быть близки), поэтому метод используется только для анализа индивидуальных веществ или простейших смесей (2–3 компонента).
- *Простота выполнения и оборудования.*
- *Экспрессность.*
- *Минимальное количество пробы.*

Факторы, влияющие на аналитический сигнал

На величину n влияют следующие факторы:

1. *Физико-химические свойства вещества (природа вещества):*
 - ρ – плотность: чем больше ρ , тем больше n ;
 - ε – диэлектрическая постоянная: $\varepsilon = n^2$;

- α – поляризуемость.
2. *Внешние условия:*
- λ – длина волны: чем больше λ , тем меньше n . Зависимость n от λ называется дисперсией;
 - t° – температура: чем больше t° , тем меньше n ;
 - p – давление (для газов).
- 3) *Концентрация* (для растворов): при прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$\boxed{n_p = n_o + F\omega},$$

где n_p – показатель преломления раствора;
 n_o – показатель преломления растворителя;
 F – аналитический рефрактометрический фактор;
 ω – массовая доля вещества в растворе.

4. *Тип растворителя* (для растворов).

Все рефрактометрические измерения проводят при постоянных внешних условиях: $\lambda = \text{const}$, $t^{\circ} = \text{const}$. Например, в справочной литературе приводятся значения n_D^{20} , где надстрочный индекс 20 показывает, что измерения проведены при 20°C , а подстрочный индекс D обозначает длину волны, при которой проведены измерения (жёлтой D -линии спектра натрия соответствует $\lambda = 589,3$ нм).

Удельная и молярная рефракция

Установлено, что не сам показатель преломления, а некоторая функция от него прямо пропорциональна плотности:

$$\boxed{f(n) = r \cdot \rho},$$

где $f(n)$ – некоторая функция показателя преломления;
 r – коэффициент пропорциональности, называемый *удельной рефракцией*;
 ρ – плотность.

Согласно *формуле Лоренц – Лорентца*, эта функция имеет вид:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho},$$

тогда

$$\boxed{r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}}.$$

При умножении удельной рефракции на молярную массу получаем *молярную рефракцию*:

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Удельная и молярная рефракции не зависят от внешних условий – температуры, давления, агрегатного состояния вещества.

Рефракция подчиняется *правилу аддитивности*:

1. Правило аддитивности молярной рефракции для индивидуального вещества: рефракция молекулы равна сумме атомных рефракций или сумме рефракций связей:

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{атомов}}$$

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{связей}}$$

С помощью этого правила проводится идентификация органических соединений.

2. Правило аддитивности молярной и удельной рефракции для растворов и смесей веществ: рефракция смеси равна сумме рефракций отдельных компонентов с учётом их концентрации:

$$R_{\text{смеси}} = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2$$

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2$$

где x – молярная доля компонента в смеси;

ω – массовая доля компонента в смеси.

С помощью этого правила проводится количественный анализ бинарных смесей.

Приёмы нахождения неизвестной концентрации

В рефрактометрии используют следующие приёмы нахождения концентрации по величине аналитического сигнала:

- *Метод градуировочного графика*. Можно использовать даже в случае нелинейной зависимости (рис.60).
- По специальным *рефрактометрическим таблицам* $n - \omega$, которые составлены для многих веществ.
- *Метод стандартов* – по значению аналитического рефрактометрического фактора F .

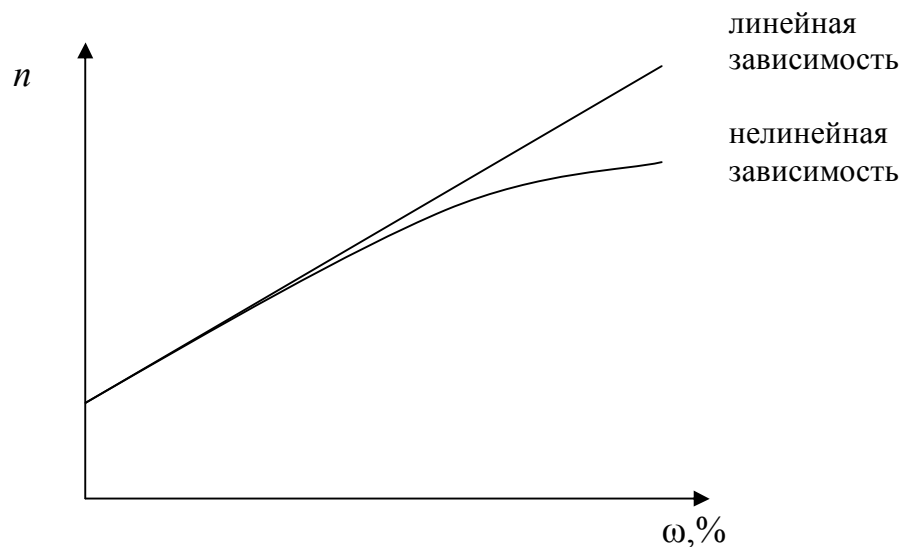


Рис. 60. Зависимость показателя преломления раствора от массовой доли определяемого компонента.

Приборы для рефрактометрических измерений

Для рефрактометрических измерений используют *рефрактометры* разных типов, в аналитической химии чаще всего — *рефрактометры Аббе*.

Основные узлы рефрактометра Аббе:

- *призменный блок*: состоит из двух призм (измерительной и осветительной), между которыми помещают тонкий слой вещества;
- *компенсатор дисперсии*: позволяет устранить дисперсию, за счёт которой белый свет, проходя через измерительную призму, разлагается, и граница света и темноты получается нечёткой, размытой, окрашенной во все цвета радуги;
- *зрительная труба*.

Принцип действия рефрактометра основан на измерении *предельного угла преломления* (см. рис. 61). Пусть луч проходит из среды (1) с меньшей преломляющей способностью в среду (2) с большей преломляющей способностью, т. е. $n_2 > n_1$. При увеличении угла падения α будет увеличиваться и угол преломления β , но всегда $\alpha > \beta$. Когда падающий луч скользит по границе раздела, тогда угол преломления становится предельным углом:

$$\boxed{\text{при } \alpha_{\text{скол}} = 90^0 \Rightarrow \beta_{\text{пред}} < 90^0}$$

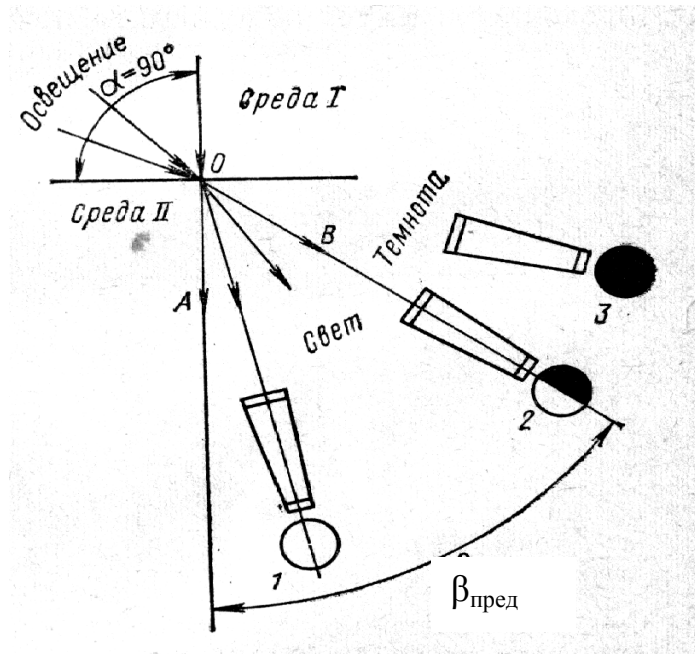


Рис. 61. Принцип измерения показателя преломления

Поскольку

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

а при $\alpha_{\text{скол}} = 90^\circ \Rightarrow \sin \alpha_{\text{скол}} = 1$, то получаем:

$$n = \frac{1}{\sin \beta}.$$

Таким образом, измерение показателя преломления n сводится к измерению предельного угла β .

3. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Общие сведения о разделении и концентрировании

Разделение – это операция, позволяющая отделить компоненты пробы друг от друга.

Его используют, если одни компоненты пробы мешают определению или обнаружению других, т. е. когда метод анализа недостаточно селективен и надо избежать наложения аналитических сигналов. При этом обычно концентрации разделяемых веществ близки.

Концентрирование – это операция, позволяющая увеличить концентрацию микрокомпонента относительно основных компонентов пробы (матрицы).

Его используют, если концентрация микрокомпонента меньше предела обнаружения C_{\min} , т. е. когда метод анализа недостаточно чувствителен. При этом концентрации компонентов сильно различаются. Часто концентрирование совмещается с разделением.

Виды концентрирования.

1. *Абсолютное*: микрокомпонент переводят из большого объёма или большой массы пробы ($V_{\text{пр}}$ или $m_{\text{пр}}$) в меньший объём или меньшую массу концентрата ($V_{\text{конц}}$ или $m_{\text{конц}}$). В результате концентрация микрокомпонента увеличивается в n раз:

$$n = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{C_{\text{конц}}}{C_{\text{пр}}},$$

где n – *степень концентрирования*.

Чем меньше объём концентрата, тем больше степень концентрирования. *Например*, 50 мг катионита поглотили германий из 20 л водопроводной воды, затем германий десорбировали 5 мл кислоты. Следовательно, степень концентрирования германия составила:

$$n = \frac{20000 \text{ мл}}{5 \text{ мл}} = 4000 \text{ раз.}$$

2. *Относительное (обогащение)*: микрокомпонент отделяется от макрокомпонента так, что отношение их концентраций увеличивается. *Например*, в исходной пробе отношение концентраций микро- и мак-

рокомпонентов составляло 1 : 1000, а после обогащения – 1 : 10. Обычно это достигается путём частичного удаления матрицы.

Разделение и концентрирование имеют много общего, для этих целей используются одни и те же методы. Они очень разнообразны. Далее будут рассмотрены методы разделения и концентрирования, имеющие наибольшее значение в аналитической химии.

Классификация методов разделения и концентрирования

Существует множество классификаций методов разделения и концентрирования, основанных на разных признаках. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Классификация по природе процесса дана на рис. 62.



Рис. 62. Классификация методов разделения по природе процесса

Химические методы разделения и концентрирования основаны на протекании химической реакции, которая сопровождается осаждением продукта, выделением газа. *Например*, в органическом анализе основным методом концентрирования является отгонка: при термическом разложении матрица отгоняется в виде $\text{CO}_2\uparrow$, $\text{H}_2\text{O}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$, а в оставшейся золе можно определять металлы.

Физико-химические методы разделения и концентрирования чаще всего основаны на избирательном распределении вещества между двумя фазами. *Например*, в нефтехимической промышленности наибольшее значение имеет хроматография.

Физические методы разделения и концентрирования чаще всего основаны на изменении агрегатного состояния вещества.

2. *Классификация по физической природе двух фаз.* Распределение вещества может осуществляться между фазами, которые находятся в одинаковом или разном агрегатном состоянии: газообразном (Г), жидком (Ж), твёрдом (Т). В соответствии с этим различают следующие методы (рис.63).



Рис. 63. Классификация методов разделения по природе фаз

В аналитической химии наибольшее значение нашли методы разделения и концентрирования, которые основаны на распределении вещества между жидкой и твёрдой фазой.

3. *Классификация по количеству элементарных актов (ступеней).*

- *Одноступенчатые методы* – основаны на однократном распределении вещества между двумя фазами. Разделение проходит в статических условиях.
- *Многоступенчатые методы* – основаны на многократном распределении вещества между двумя фазами. Различают две группы многоступенчатых методов:
 - с повторением процесса однократного распределения (*например*, повторная экстракция). Разделение проходит в статических условиях;
 - методы, основанные на движении одной фазы относительно другой (*например*, хроматография). Разделение проходит в динамических условиях

3. Классификация по виду равновесия (рис.64).

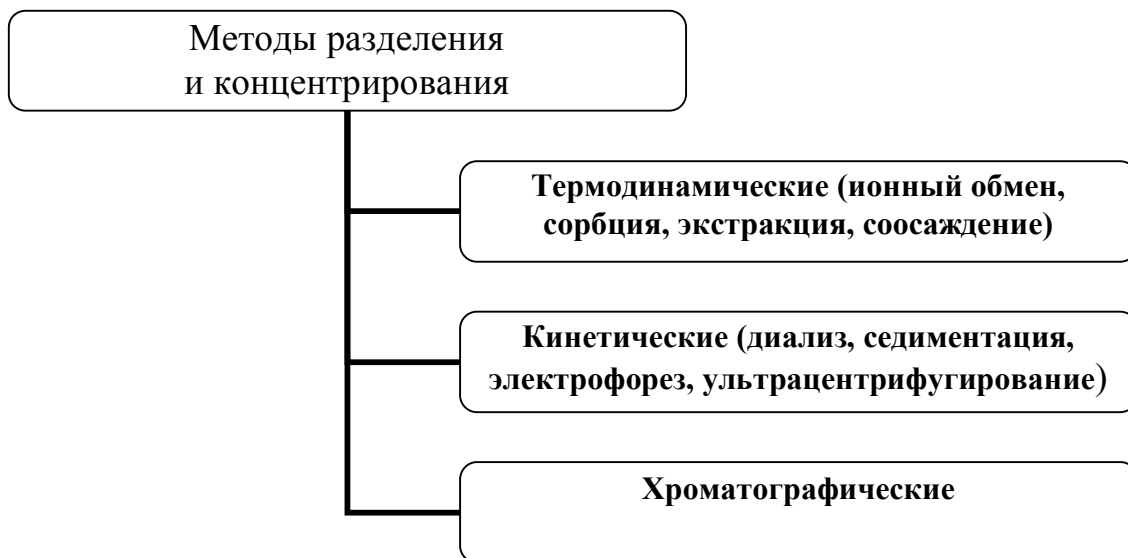


Рис. 64. Классификация методов разделения по виду равновесия

Термодинамические методы разделения основаны на различии в поведении веществ в равновесном состоянии. Они имеют наибольшее значение в аналитической химии.

Кинетические методы разделения основаны на различии в поведении веществ во время процесса, ведущего к равновесному состоянию. Например, в биохимических исследованиях наибольшее значение имеет электрофорез. Остальные кинетические методы используются для разделения частиц коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений. В аналитической химии эти методы применяются реже.

Хроматографические методы основаны и на термодинамическом, и на кинетическом равновесии. Они имеют огромное значение в аналитической химии, поскольку позволяют провести разделение и одновременно качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей.

Экстракция как метод разделения и концентрирования

Экстракция – это метод разделения и концентрирования, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами (чаще всего – водной и органической).

С целью экстракционного разделения создают такие условия, чтобы один компонент полностью перешёл в органическую фазу, а другой – остался в водной. Затем делят фазы с помощью делительной воронки.

С целью абсолютного концентрирования вещество переводят из большого объёма водного раствора в меньший объём органической фазы, в результате чего концентрация вещества в органическом экстракте увеличивается.

С целью относительного концентрирования создают такие условия, чтобы микрокомпонент перешёл в органическую фазу, а бóльшая часть макрокомпонента осталась бы в водной. В результате в органическом экстракте отношение концентраций микро- и макрокомпонента увеличивается в пользу микрокомпонента.

Достоинства экстракции:

- высокая избирательность;
- простота выполнения (нужна только делительная воронка);
- малая трудоёмкость;
- быстрота (3–5 мин);
- экстракция очень хорошо сочетается с методами последующего определения, в результате чего возник ряд важных *гибридных методов* (экстракционно-фотометрический, экстракционно-спектральный и др.).

Соосаждение как метод разделения и концентрирования

Соосаждение – это захват микрокомпонента осадком-коллектором во время его образования, причём микрокомпонент переходит в осадок из ненасыщенного раствора ($ПС < ПР$).

В качестве *коллекторов* используют неорганические и органические малорастворимые соединения с развитой поверхностью. Разделение фаз проводят путём фильтрования.

Соосаждение применяют с целью:

- *концентрирования* примесей как очень эффективного и одного из наиболее важных методов, который позволяет повысить концентрацию в 10–20 тыс. раз;
- *отделения* примесей (реже).

Сорбция как метод разделения и концентрирования

Сорбция – это поглощение газов или растворённых веществ твёрдыми или жидкими сорбентами.

В качестве *сорбентов* используют активные угли, Al_2O_3 , кремнезём, цеолиты, целлюлозу, природные и синтетические сорбенты с ионогенными и хелатообразующими группами.

Поглощение веществ может происходить на поверхности фазы (адсорбция) или в объёме фазы (абсорбция). В аналитической химии чаще всего применяют адсорбцию с целью:

- *разделения* веществ, если создать условия для селективного поглощения;
- *концентрирования* (реже).

Кроме того, сорбция в динамических условиях положена в основу важнейшего метода разделения и анализа – хроматографии.

3.1. ИОННЫЙ ОБМЕН

Ионный обмен – это обратимый стехиометрический процесс, который происходит на границе раздела фаз ионит – раствор электролита.

Иониты – это высокомолекулярные полиэлектролиты различного строения и состава.

Основным свойством ионитов является то, что они поглощают из раствора катионы или анионы, выделяя при этом в раствор эквивалентное число ионов того же знака заряда.

Процесс ионного обмена описывается *законом действия масс*:



где A и B – ионы в растворе, \bar{A} и \bar{B} – ионы в фазе ионита.

Это равновесие характеризуется константой обмена (K):

$$K = \frac{a_A \cdot \bar{a}_B}{\bar{a}_A \cdot a_B},$$

где a – активности ионов.

Если $K > 1$, то ион B обладает *большим сродством к иониту*; если $K < 1$, то ион A обладает *большим сродством к иониту*; если же $K \approx 1$, то оба иона одинаково сорбируются ионитом.

На протекание ионного обмена влияют следующие факторы:

- 1) *природа ионита*;
- 2) *природа иона*: чем больше отношение заряда иона к радиусу гидратированного иона (z/r), тем больше сродство к иониту;
- 3) *свойства раствора*:

- значение pH (см. в следующих разделах);
- концентрация иона: из разбавленных растворов ионит сорбирует ионы с бóльшим зарядом, а из концентрированных – с меньшим;
- ионная сила раствора: чем меньше μ , тем лучше сорбируются ионы.

Виды ионитов

Существует большое количество самых разнообразных ионитов. Они классифицируются по происхождению и по знаку заряда обмениваемых ионов.

В зависимости от происхождения различают две группы ионитов:

1. Природные иониты:

- неорганические (глины, цеолиты, апатиты);
- органические (целлюлоза).

2. Синтетические иониты:

- неорганические (пермутиты);
- органические (высокомолекулярные материалы).

В аналитической химии чаще всего используются синтетические органические иониты.

В зависимости от знака заряда обмениваемых ионов иониты называются следующим образом:

1. Катиониты – обменивают катионы, содержат кислотные группы:

- $-\text{SO}_3\text{H}$ (сильнокислотные катиониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);
- $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (среднекислотные катиониты, обмен происходит при $\text{pH} > 4$);
- $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (слабокислотные катиониты, обмен происходит при $\text{pH} > 5$).

2. Аниониты – обменивают анионы, содержат основные группы:

- четвертичные алкиламмониевые группы $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ (высокоосновные аниониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);
- амино- и иминогруппы $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ (средне- и низкоосновные аниониты, обмен происходит при $\text{pH} < 8-9$).

3. *Амфолиты* – обменивают и катионы, и анионы в зависимости от условий. Имеют оба вида групп – кислотные и основные.

Строение синтетических органических ионитов. Реакции ионного обмена

Синтетические органические иониты имеют трёхмерную цепную структуру. Они состоят из высокомолекулярной (ВМ) *матрицы*, в которой закреплены *ионогенные группы*.

Например, для высокоосновного анионита в хлоридной форме $R-N(CH_3)_3Cl$ (табл.8).

Таблица 8

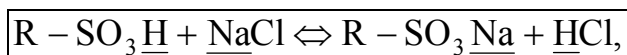
Состав ионита

неподвижный ВМ ион		подвижный НМ ион
R –	$N(CH_3)_3^+$	Cl^-
матрица	фиксированный ион	противоион
ионогенная группа		

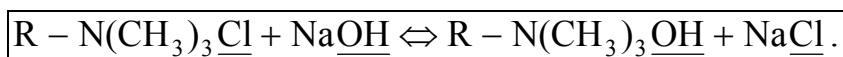
В качестве матрицы обычно выступает *сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ)*, который является сшивающим агентом: каждая его молекула, как мостик, соединяет 2 соседние линейные цепи полистирола.

В ионном обмене участвуют подвижные низкомолекулярные (НМ) ионы, входящие в состав ионогенных групп.

Например, реакция катионного обмена с участием сильнокислотного катионита в водородной форме записывается следующим образом:



а реакция анионного обмена с участием высокоосновного анионита в хлоридной форме



Основные физико-химические характеристики ионитов

Иониты как материалы имеют множество физико-химических и физико-механических характеристик. Из них для химика-аналитика наибольшее значение имеют три основные физико-химические характеристики – *влажность*, *набухание* и *обменная ёмкость*.

Влажность (W , %) характеризует способность ионита поглощать влагу из воздуха. Её можно рассчитать на основании экспериментальных данных:

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\% ,$$

где m_0 и m – масса ионита до и после сушки.

Обычно влажность ионитов находится в пределах 10–15 %.

Набухание характеризует степень увеличения объёма ионита при контакте с водой или другим растворителем. Величина набухания зависит от степени сшивки высокомолекулярной матрицы ионита (% ДВБ). Благодаря набуханию ионный обмен протекает быстро. Причиной набухания является наличие полярных ионогенных групп, способных к гидратации или сольватации.

Обменная ёмкость (ОЕ) – это важнейшая количественная характеристика ионита. Она характеризует способность ионита к ионному обмену.

Полная обменная ёмкость (ПОЕ) данного ионита является величиной постоянной и определяется числом фиксированных ионов в матрице ионита. Она зависит от следующих факторов:

- природа ионита;
- значение рН раствора;
- условия определения (статические или динамические);
- природа обмениваемого иона;
- радиус иона (ситовый эффект).

Массовая обменная ёмкость показывает, сколько миллимоль эквивалентов иона – $n(1/z$ иона) – может обменять 1 грамм сухого ионита. Она рассчитывается по формуле:

$$ОЕ = \frac{n\left(\frac{1}{z} \text{ иона}\right)}{m(\text{ионита})} , \text{ ммоль экв/г} .$$

Объёмная обменная ёмкость показывает, сколько миллимоль эквивалентов иона – $n(1/z$ иона) – может обменять 1 миллилитр набухшего ионита. Она рассчитывается по формуле:

$$ОЕ = \frac{n\left(\frac{1}{z} \text{ иона}\right)}{V(\text{ионита})} , \text{ ммоль экв/мл} .$$

В зависимости от условий определения различают *статическую* (СОЕ) и *динамическую* (ДОЕ) обменную ёмкость, причём СОЕ \neq ДОЕ.

Виды динамической обменной ёмкости:

- *до проскока поглощаемого иона, или рабочая (ДОЕ)*, показывает, какое количество ионов может поглотить ионит до момента появления их в элюате (проскока);
- *полная (ПДОЕ)* – показывает, какое количество ионов может поглотить ионит до момента полного насыщения ионогенных групп в данных условиях.

Различие между величинами ДОЕ и ПДОЕ представлено на рисунке 65:

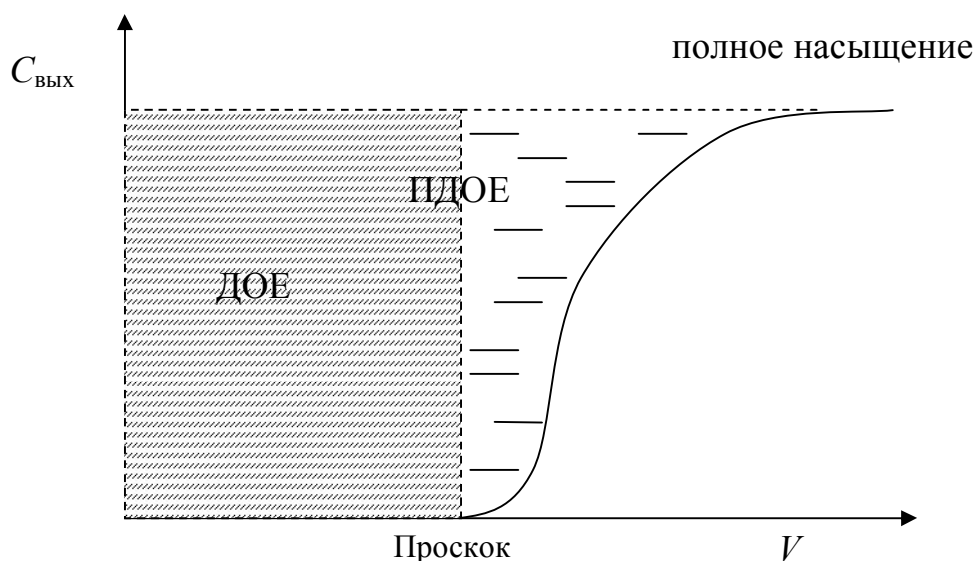


Рис. 65. Полная динамическая обменная ёмкость (ПДОЕ) и ёмкость до проскока (ДОЕ).

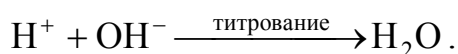
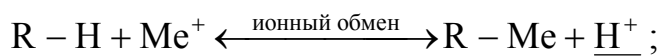
Применение ионитов в аналитической химии

Иониты применяются для решения следующих задач аналитической практики.

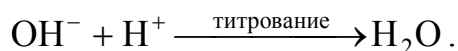
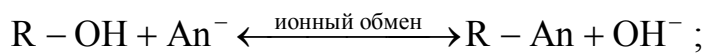
- *Разделение веществ.* Ионный обмен является удобным и эффективным методом разделения веществ. *Например*, с его помощью удаётся разделить даже такие близкие по химическим свойствам элементы, как лантаноиды.
- *Концентрирование веществ.* Сначала большой объём разбавленного раствора пропускают через колонку с ионитом. После этого сор-

бирова́нные ионы вымывают из колонки минимальным количеством подходящего элюента.

- *Определение «неудобных» катионов и анионов.* Часто необходимо провести количественный анализ на содержание так называемых «неудобных» ионов. Такие ионы не обладают химико-аналитическими свойствами, которые позволили бы легко определить их с применением химических или инструментальных методов анализа. Из катионов к ним относятся ионы щелочных металлов (Na^+ , K^+ и др.), из анионов – NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- и др. Определение «неудобных» катионов основано на предварительном пропускании пробы через колонку с катионитом в водородной форме и последующем титровании выделившейся кислоты щёлочью:



Определение «неудобных» анионов основано на предварительном пропускании пробы через колонку с анионитом в гидроксидной форме и последующем титровании выделившейся щёлочи кислотой:



- *Получение деионизированной воды.* Пропускают воду последовательно через колонку с катионитом в водородной форме, затем – через колонку с анионитом в гидроксидной форме. В результате все катионы и анионы задерживаются ионитами и получается вода, не содержащая ионов.

3.2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографический метод анализа впервые был применён русским ботаником М. С. Цветом для анализа хлорофилла. Название метода происходит от греческого слова “хроматос” – цвет, хотя метод позволяет разделять любые, в том числе неокрашенные соединения.

В настоящее время хроматография является одним из наиболее перспективных методов анализа. Она широко применяется в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ.

В нефтехимической и газовой промышленности на долю хроматографии приходится 90% всех выполняемых анализов. Газовая хроматография используется в биологии и медицине, технологии переработки древесины, лесохимии и пищевой промышленности и других областях. Около 30% анализов по контролю состояния окружающей среды (загазованность воздуха, анализ сточных вод и др.) выполняется газохроматографическими методами.

Сущность хроматографических методов анализа

Хроматография – это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы – десорбируется. Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходят сорбция и десорбция вещества. При этом часть вещества находится в неподвижной фазе в сорбированном состоянии, а часть – в подвижной фазе и перемещается вместе с ней. В результате скорость движения вещества оказывается меньше, чем скорость движения подвижной фазы. Чем сильнее сорбируется вещество, тем медленнее оно перемещается.

Если хроматографируется смесь веществ, то скорость перемещения каждого из них различна из-за разного сродства к сорбенту, в результате чего вещества разделяются: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше.

Классификация хроматографических методов анализа

Хроматографические методы анализа настолько разнообразны, что единой классификации их не существует. Чаще всего используют несколько классификаций, в основу которых положены следующие признаки:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз;
- механизм взаимодействия вещества с сорбентом;
- техника выполнения анализа (способ оформления процесса);
- способ хроматографирования (способ продвижения вещества через колонку);

- цель хроматографирования.

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают *газовую хроматографию* (подвижная фаза – газ или пар) и *жидкостную хроматографию* (подвижная фаза – жидкость).

По механизму взаимодействия вещества с сорбентом различают следующие виды хроматографии: *адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, комплексообразовательная* и др.

Далее будут рассмотрены особенности *газовой распределительной хроматографии*.

В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию. В *колоночной хроматографии* процесс разделения ведут в колонках, заполненных сорбентом. *Плоскостная хроматография* включает в себя две разновидности: хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию на пластинках.

В зависимости от способа хроматографирования различают следующие виды хроматографии:

- элюентная (проявительная) хроматография;
- вытеснительная хроматография;
- фронтальная хроматография.

Чаще всего используется *проявительный способ хроматографирования*. Он заключается в том, что в непрерывный поток подвижной фазы (элюента) вводят смесь веществ, которые сорбируются лучше элюента. По мере движения элюента через колонку с сорбированными веществами они перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью и, наконец, выходят из неё отдельными зонами, разделёнными элюентом.

По цели проведения хроматографического процесса различают: *аналитическую хроматографию* –самостоятельный метод разделения, качественного и количественного анализа веществ; *препаративную хроматографию* для выделения чистых веществ из смеси.

Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии получил наибольшее распространение, поскольку для него наиболее полно разработаны теория и аппаратное оформление.

Газовая хроматография – это гибридный метод, позволяющий одновременно проводить и разделение, и определение компонентов смеси.

В качестве подвижной фазы (*газа-носителя*) используют газы, их смеси или соединения, находящиеся в условиях разделения в газообразном или парообразном состоянии.

В качестве неподвижной фазы используют твёрдые сорбенты (*газоадсорбционная хроматография*) или жидкость, нанесённую тонким слоем на поверхность инертного носителя (*газожидкостная хроматография*).

Достоинства аналитической газовой хроматографии:

- возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- высокая чёткость разделения и экспрессивность;
- возможность исследования микропроб и автоматической записи результатов;
- возможность анализа широкого круга объектов – от лёгких газов до высокомолекулярных органических соединений;

Основные теоретические подходы

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размывания хроматографических зон. Чаще всего для этого используют следующие подходы:

- теорию теоретических тарелок;
- кинетическую теорию.

Теория теоретических тарелок строится на предположении, что колонка разбита на небольшие участки – тарелки. Это узкие слои колонки, в которых устанавливается равновесие распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Кинетическая теория связывает эффективность разделения с процессами диффузии вещества в колонке за счёт движения потока газа-носителя. Вещество при движении вдоль колонки находится то в подвижной фазе, то в неподвижной, т. е. процесс хроматографирования носит ступенчатый характер. От времени, проводимого веществом в обеих фазах, зависит скорость его продвижения по колонке.

Параметры хроматографических пиков

Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора от времени. Типичная хроматограмма приведена на рис. 66.

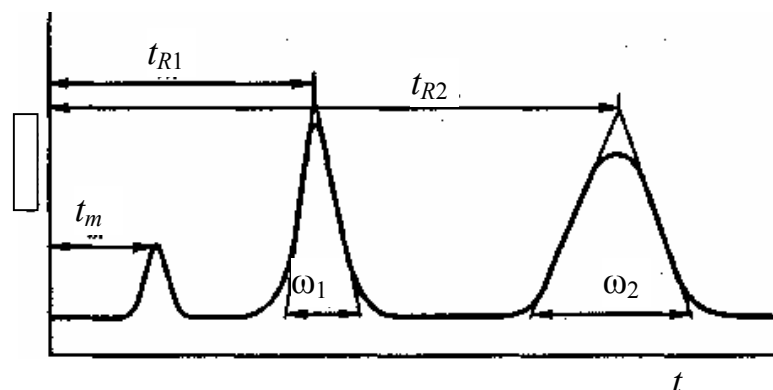


Рис. 66. Хроматограмма смеси трёх веществ

Каждый пик на хроматограмме характеризуется двумя **основными параметрами** (рис. 63):

1. Время удерживания (t_R) – это время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика. Оно зависит от природы вещества и является качественной характеристикой.

2. Высота (h) или площадь (S) пика

$$S = \frac{1}{2} \omega \cdot h. \quad (4)$$

Высота и площадь пика зависят от количества вещества и являются количественными характеристиками.

Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s):

Принципиальная схема газового хроматографа и назначение основных узлов

Блок-схема газового хроматографа представлена на рис. 67. Блок подготовки газов 2 служит для регулировки и поддержания постоянного расхода газа-носителя поступающего из баллона 1.

Устройство для ввода пробы 3 позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определённое количество анализируемой смеси в газообразном состоянии. Оно включает *испаритель* и *дозировующее устройство*.

Поток газа-носителя вносит анализируемую пробу в *колонку* 5, где осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты.

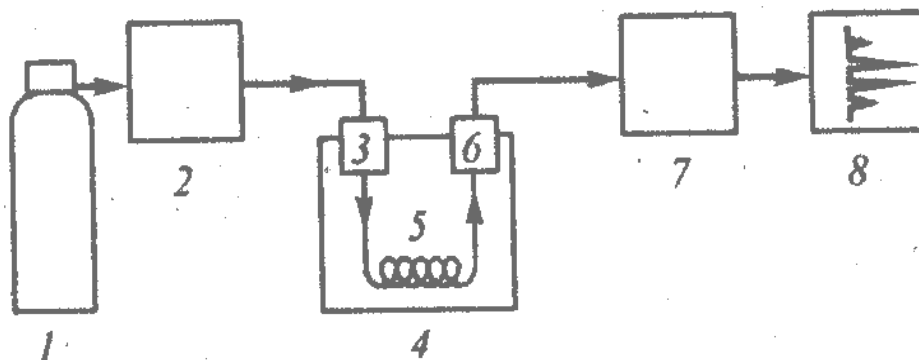


Рис. 67. Блок-схема газового хроматографа:

1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок подготовки газов; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – термостат; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – регистратор

Последние в смеси с газом-носителем подаются в *детектор 6*, который преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств смеси компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом-носителем в электрический сигнал. Детектор с соответствующим *блоком питания* составляет *систему детектирования*.

Требуемые температурные режимы испарителя, колонки и детектора достигаются помещением их в соответствующие *термостаты 4*, управляемые *терморегулятором*. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используют *программатор температуры*. Термостаты и терморегулятор с программатором составляют *систему термостатирования*, в которую также входит *устройство для измерения температуры*.

Сигнал детектора, преобразованный *усилителем 7*, записывается в виде хроматограммы *регистратором 8*.

Часто в схему включают *электронный интегратор или компьютер* для обработки данных.

Условия проведения хроматографического анализа

При проведении хроматографического анализа необходимо выбрать *оптимальные условия* разделения анализируемых компонентов. Как правило, при их определении руководствуются литературными данными. На их основании экспериментально выбирают:

- неподвижную фазу в газожидкостной или адсорбент в газоадсорбционной хроматографии;
- твёрдый инертный носитель в газожидкостной хроматографии;
- газ-носитель;
- расход газа-носителя;
- объём пробы;
- температуру колонки.

Качественный анализ

Основные способы идентификации веществ:

1. Метод метки

Первый вариант метода основан на том, что в одинаковых условиях экспериментально определяют времена удерживания эталонных (метка) и анализируемых веществ и сравнивают их. Равенство параметров удержания позволяет идентифицировать вещество.

Второй вариант метода метки заключается в том, что в анализируемую смесь вводят эталонный компонент (метка), присутствие которого в смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с высотой пика до введения добавки свидетельствует о наличии этого соединения в смеси.

2. Использование литературных значений параметров удерживания.

Количественный анализ

В основе количественного анализа лежит зависимость площади пика от количества вещества (в некоторых случаях используют высоту пика).

Существуют различные способы определения площади пиков:

- по формуле, как площадь треугольника;
- при помощи планиметра;
- взвешиванием вырезанных пиков (*пики на хроматограмме копируют на однородную бумагу, вырезают и взвешивают*);
- при помощи электронного интегратора;
- при помощи ЭВМ.

Точность количественного хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором наиболее рационального метода расчёта концентрации веществ. Основными методами являются:

- *метод абсолютной калибровки,*
- *метод внутренней нормализации,*
- *метод внутреннего стандарта.*

Метод абсолютной калибровки

Сущность метода заключается в том, что в хроматографическую колонку вводят известные количества стандартного вещества и определяют площади пиков. По полученным данным строят калибровочный график. Затем хроматографируют анализируемую смесь и по графику определяют содержание данного компонента.

Если график линеен, то можно также рассчитать результаты анализа с использованием *абсолютных калибровочных коэффициентов*. Для расчёта этих коэффициентов определяют площади пиков не менее 10 стандартных смесей с различным содержанием данного вещества i . Затем используют формулу.

$$k_i = \omega_i \cdot q / (S \cdot 100),$$

где k_i – абсолютный поправочный коэффициент i -го вещества; ω_i – содержание i -го компонента в стандартной смеси (%); S – площадь пика; q – величина пробы (объём, см³ – для газов, мкл – для жидкостей, или масса, мкг – для жидкостей и твёрдых веществ).

Полученные таким образом коэффициенты усредняют. Затем проводят анализ исследуемой смеси и рассчитывают результат по формуле

$$\omega_i = k_i \cdot S \cdot 100/q.$$

Метод абсолютной градуировки довольно прост, но необходимыми условиями применения его являются точность и воспроизводимость дозирования пробы, строгое соблюдение постоянства параметров режима хроматографирования при градуировке прибора и при определении содержания хроматографируемого вещества.

Метод абсолютной градуировки особенно широко применяют при определении одного или нескольких компонентов смеси, в частности при использовании хроматографа для регулирования режима технологического процесса по содержанию в продуктах одного или небольшого числа веществ. Этот метод является основным при определении микропримесей.

Относительные поправочные коэффициенты

В связи с невысокой точностью дозирования пробы разработан ряд методов, в которых величина пробы не используется в расчётах. В этих методах применяют *относительные поправочные коэффициенты*. Они учитывают различия в чувствительности используемого де-

тектора к компонентам анализируемой пробы и мало зависят от параметров процесса. Их находят предварительно для каждого компонента пробы.

Для определения относительных поправочных (калибровочных) коэффициентов готовят серии бинарных смесей известного состава и по полученным хроматограммам проводят расчёт по формуле

$$k_i = (\omega_i / \omega_{\text{ст}}) / (S_i / S_{\text{ст}}), \quad (4)$$

где ω_i – содержание i -го компонента в калибровочной смеси, %; $\omega_{\text{ст}}$ – содержание компонента, выбранного в качестве стандарта, %; S_i – площадь пика i -го компонента; $S_{\text{ст}}$ – площадь пика компонента, выбранного в качестве стандарта.

Можно использовать калибровочные смеси и из большего числа веществ, однако точность определения при этом может понизиться.

Относительные поправочные коэффициенты используют в методах внутренней нормализации, внутреннего стандарта и др.

Метод внутренней нормализации

Сущность метода заключается в том, что сумму площадей пиков всех компонентов смеси принимают за 100 %.

Необходимым условием применения метода является регистрация всех компонентов (на хроматограмме присутствуют разделённые пики всех компонентов смеси).

Концентрацию i -го компонента рассчитывают по формуле

$$\omega_i = k_i \cdot S_i \cdot 100 / \Sigma(k_i \cdot S_i).$$

При расчёте поправочных коэффициентов по формуле (4) для данного метода в качестве стандарта может быть выбрано одно из соединений, входящее в состав исследуемой смеси. *Калибровочный коэффициент для стандартного вещества приравнивается к 1.*

Метод внутреннего стандарта

Сущность метода заключается в том, что в анализируемую смесь вводят определённое количество стандартного вещества (вещества сравнения).

Содержание i -го компонента анализируемой смеси вычисляют по формуле

$$\omega_i = k_i \cdot S_i \cdot 100 \cdot r / S_{\text{ст}}.$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента, рассчитанный по формуле (4); S_i и $S_{\text{ст}}$ – площади пиков i -го компонен-

та и внутреннего стандарта; r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта): $r = m_{\text{ст.}}/m_{\text{смеси}}$.

Требования к веществу, используемому в качестве внутреннего стандарта:

- оно не должно входить в состав исследуемой смеси;
- оно должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ними;
- пик стандарта должен быть хорошо разрешённым и располагаться в непосредственной близости от пиков определяемых соединений.

Внутренний стандарт выбирается из числа соединений, близких по структуре и физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси. *Относительные поправочные коэффициенты компонентов смеси определяются по отношению к внутреннему стандарту.*

Метод применяется как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси, так и в случае не полностью идентифицированных смесей. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Электрохимические методы анализа	17
1.1. Кондуктометрия	18
1.2. Потенциометрия	28
1.3. Вольтамперометрия.....	41
2. Спектроскопические и другие оптические методы анализа	54
2.1. Атомные эмиссионные спектры. Эмиссионная фотометрия пламени.	58
2.2. Молекулярные абсорбционные спектры. Методы молекулярного абсорбционного анализа	69
2.3. Нефелометрия и турбидиметрия	91
2.4. Рефрактометрия	97
3. Методы разделения и концентрирования	103
3.1. Ионный обмен	108
3.2 Хроматографические методы анализа	113

Гирфанова Юлия Рамилевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ:**
Краткий курс лекций

для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения по направлению подготовки 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции». - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2021.- 120 с.