

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова,
И.И. Евгеньева, Р.Г. Романова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УДК 543
ББК 24.4 А64

Мовчан Н.И.

Аналитическая химия : физико-химические и физические методы анализа : учебное пособие / Н.И. Мовчан [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : изд-во КНИТУ, 2013. – 236 с.
ISBN 978-5-7882-1454-2

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВПО третьего поколения и рабочими программами КНИТУ по дисциплинам «Аналитическая химия и ФХМА», «Аналитическая химия» и «Физико-химический анализ».

Учебное пособие имеет производственную направленность и содержит разделы, посвященные аналитическому контролю производства, организации работы аналитической службы на предприятиях, особенностям анализа профильных групп объектов. Вместе с тем значительное место в нем уделено ознакомлению с фундаментальными основами науки, описанию принципов, обуславливающих разнообразные физико-химические и физические методы анализа. Учебное пособие отвечает современному содержанию аналитической химии науки и практики работы аналитических служб.

Предназначено для студентов и аспирантов технологических специальностей.

Подготовлено на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав кафедрой химии и экологии КНИТУ (КАИ)

д-р хим. наук, проф. *Ю.А. Тунакова*

д-р хим. наук, проф. кафедры

аналит. химии КФУ *Л.Г. Шайдарова*

ISBN 978-5-7882-1454-2

© Мовчан Н.И., Горбунова Т.С., Евгеньева И.И.,
Романова Р.Г., 2013

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2013

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Современная аналитическая химия связана с бурным развитием и широким применением инструментальных методов анализа. Их возрастающая роль обусловлена аналитическими возможностями методов и постепенным внедрением в практику промышленного анализа коммерчески доступных приборов.

Физико-химические методы широко используют для аналитического контроля производства, хотя эти методы часто уступают по производительности, экспрессности, пределам обнаружения / чувствительности и др. параметрам физическим методам. Физические методы основаны на измерении характеристик физических (главным образом, ядерных, атомных, молекулярных) свойств, обуславливающих химическую индивидуальность определяемых компонентов. Физические методы отличаются чрезвычайно низкими пределами обнаружения, экспрессностью. Они широко используются при автоматизации технологических процессов. Они применяются также при проведении неразрушающего, дистанционного и локального анализов.

Ввиду большого разнообразия инструментальных методов анализа, основанных на сложных физических явлениях и процессах, необходима их систематизация. Существуют разные классификации инструментальных методов. При дальнейшем рассмотрении целесообразно опираться на определяющий признак метода – принцип, т.е. какое-либо явление или процесс, лежащие в основе метода. К ним относятся процессы взаимодействия физического поля или вещества с исследуемым объектом.

В зависимости от свойств анализируемой среды и явлений, протекающих в ней, иначе говоря, в зависимости от принципа можно выделить:

- химические методы, основанные на протекании химических реакций;
- термические методы, основанные на молекулярно-тепловых свойствах или термических процессах и явлениях;
- электроаналитические методы, основанные на взаимодействии вещества с электрическим полем и электрохимических процессах, протекающих в них;

- магнитные методы, основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем и магнитных свойствах сред;
- методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным и/или корпускулярным (потоком частиц) излучением (в т.ч. спектроскопические методы);
- хроматографические методы, основанные на явлении динамической сорбции.

Для иллюстрации на рис. 1 приведены некоторые виды взаимодействий, определяющие принципы, положенные в основу ряда методов.

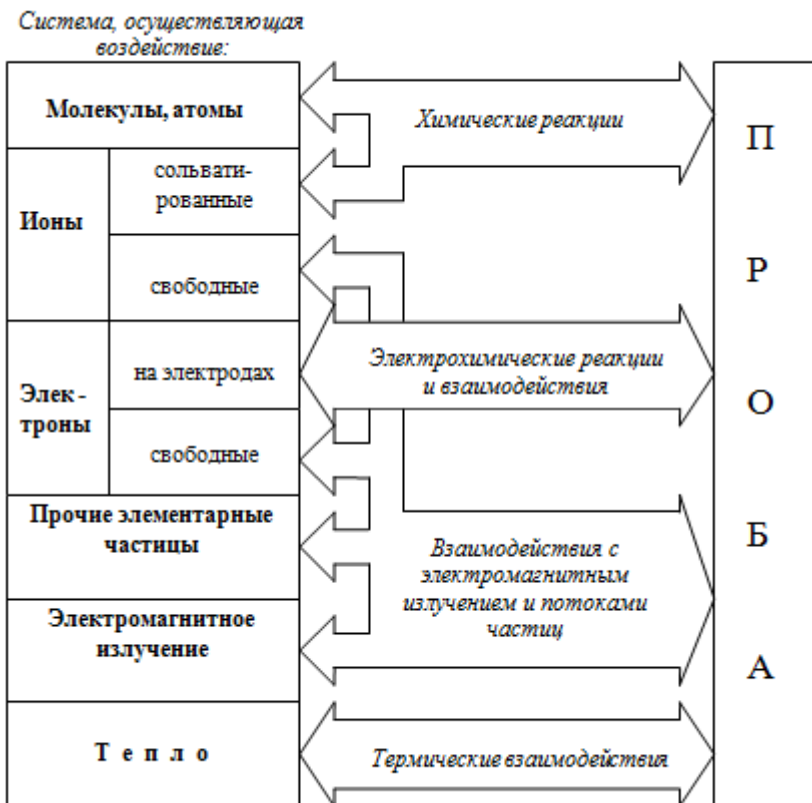


Рисунок 1 - Виды взаимодействий, определяющие принципы, лежащие в основе ряда методов

1. Электроаналитические методы

1.1 Теоретические основы электроаналитических методов

Электроаналитические методы относятся к наиболее ранним инструментальным методам анализа, которые получили свое развитие в начале 20 века.

В электроаналитических методах используется *принцип возбуждения вещества электрическим полем*.

Источником возбуждения служат налагаемые от внешнего источника напряжение (разность потенциалов), сила тока, емкость, частота и другие характеристики поля, избирательно воздействующие на исследуемую систему.

Исследуемый объект (раствор пробы) претерпевает возмущение, выражающееся в изменении его электрических свойств.

При выполнении электрометрических измерений раствор помещают в ячейку, выполняющую роль датчика (источника сигнала). Поскольку передающая часть электрической цепи всегда содержит электроды (чувствительный элемент датчика), именно процессы, происходящие на электродах, были положены в основу классификации электроаналитических методов (рис. 2).



Рисунок 2 - Классификация электроаналитических методов

Таковыми процессами могут быть:

- воздействия, сопровождающиеся электродной реакцией с переносом электронов (электрохимической реакцией);
- воздействия без электродной реакции (без переноса электронов).

Измеряемыми величинами (измерительными сигналами), из которых можно почерпнуть информацию о природе и количестве, а в особых случаях и о строении веществ, являются такие электрические параметры, как: сила тока, потенциал электрода, количество электричества, электрическая проводимость и т.п.

Электрохимические методы (ЭХМ) основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

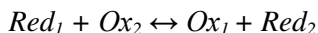
Электрохимические методы позволяют определять содержание вещества в исключительно широком диапазоне концентраций ($1 \div 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью. Они могут быть легко автоматизированы. Поэтому эти методы находят широкое применение при автоматизации контроля различных производств, а также в мониторинге окружающей среды.

Электрохимическая ячейка

Для электрохимических измерений необходима электрохимическая ячейка, выполняющая роль датчика (рис. 3). Она состоит из двух полуэлементов, представляющих собой пару электродов, погруженных в раствор электролита.

Если соединить электроды внешним проводником, а растворы – «солевым мостиком», содержащим раствор KCl или какого-либо другого нереакционноспособного (индифферентного) электролита, то в этой замкнутой цепи электроны, полученные электродом \mathcal{E}_1 от восстановителя Red_1 в соответствии с реакцией $Red_1 - n\bar{e} \leftrightarrow Ox_1$ перейдут по внешнему проводнику к электроду \mathcal{E}_2 и будут отданы им окислителю Ox_2 : $Ox_2 + n\bar{e} \leftrightarrow Red_2$.

В результате при замыкании цепи самопроизвольно протекает та же реакция, что и при непосредственном контакте Red_1 и Ox_2 :



(хотя в электрохимической ячейке реагенты Red_1 и Ox_2 и обе полуреакции пространственно разделены).

Включив во внешнюю цепь измерительное устройство (потенциометр или высокоомный вольтметр), можно измерить разность потенциалов между двумя электродами (ΔE).

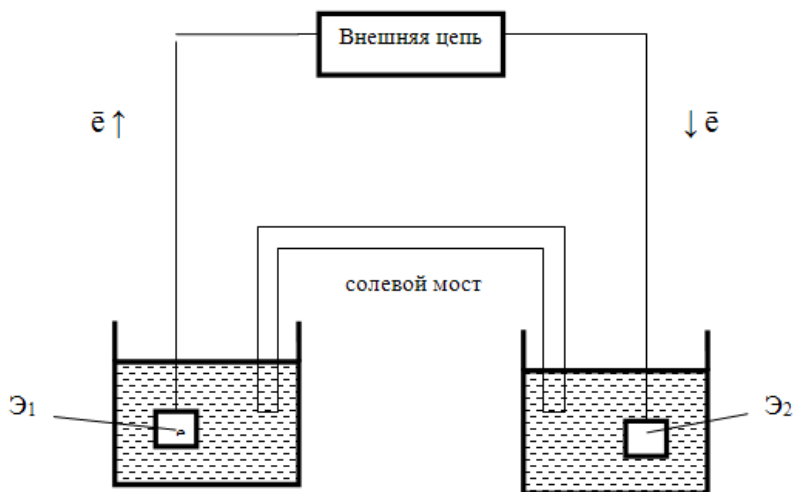


Рисунок 3 - Электрохимическая ячейка

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен:

- 1) в металлических проводниках электричество переносят электроны;
- 2) в растворе (ионном проводнике) – ионы;
- 3) на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Под электрохимической реакцией понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз, в ходе которой ионы или электроны переходят через границу раздела фаз (чем вызывается протекание тока).

Следует различать два основных типа электрохимической ячейки (рис. 4):

1) электрохимическая ячейка, вырабатывающая электрическую энергию. Такие ячейки называют гальваническими элементами. В гальваническом элементе ток возникает в результате самопроизвольного протекания химической реакции, при этом энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Измерительное устройство во внешней цепи выполняет пассивную роль и служит только для того, чтобы пропускать или не пропускать электроны (что имеет место в потенциометрии);

2) электрохимическая ячейка, потребляющая электрическую энергию. Такие ячейки называют электролитической ячейкой или электролизером. Если измерительное устройство заменить активным инструментом, который контролирует направление потока электронов, (например, источником питания - источником постоянного напряжения), то ячейка будет работать в режиме электролитической ячейки (будет потреблять внешнюю энергию). При этом, регулируя внешнее приложенное напряжение, можно не только изменить направление электрохимической реакции, но и контролировать глубину ее протекания (это имеет место в вольтамперометрии, кулонометрии, электрогравиметрии).

Таким образом, гальванический элемент работает за счет самопроизвольной химической реакции, протекающей до установления равновесия, а электролитическая ячейка - за счет приложенной извне электрической энергии (разности потенциалов).

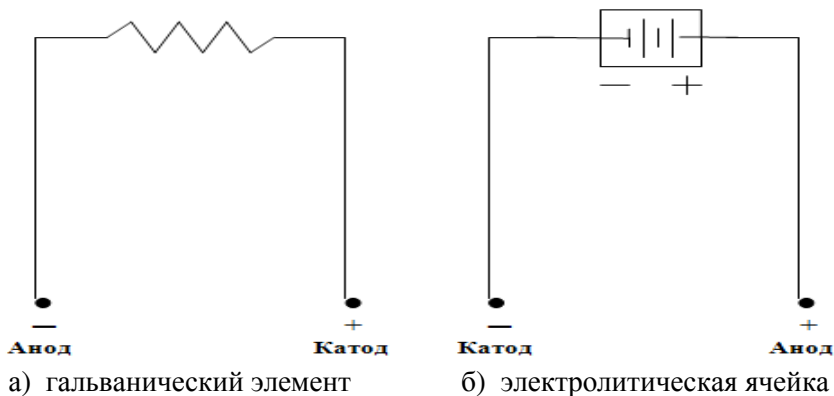


Рисунок 4 - Электрическая схема двухэлектродной ячейки

Отметим, что если в гальваническом элементе анод является отрицательно заряженным электродом, то в электролитической ячейке он считается заряженным положительно. Катод, наоборот, имеет положительный заряд в гальваническом элементе и отрицательный – в электролитической ячейке.

Ток, возникающий на аноде электролитической ячейки в результате протекания процесса окисления по реакции $Red_1 - n\bar{e} \rightarrow Ox_1$, называют анодным I_a . Соответственно, ток, обусловленный восстановлением окисленной формы вещества на катоде по реакции $Ox_2 + n\bar{e} \rightarrow Red_2$, называют катодным I_k . Поскольку и катодный и анодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), подчиняющегося законам Фарадея, то их называют фарадеевскими токами (I_F).

Электрохимическую ячейку принято представлять в виде схемы, в которой одинарной вертикальной чертой обозначают границу раздела фаз (жидкость/твердая фаза), двойной чертой – границу раздела раствор/раствор, а запятой разделяют компоненты одной и той же фазы.

Пример. Отобразите схематично электрохимическую ячейку, представляющую собой гальванический элемент, где анодом является металлическая цинковая пластина, а катодом – медная. Электроды находятся в растворах электролитов, содержащих одноименный с материалом электрода катион.

В элементе протекают следующие реакции:

- на аноде (окисление): $Zn - 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{2+}$,
- на катоде (восстановления): $Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$.

Полная схема элемента будет иметь вид:



В состав электрохимической ячейки входят, как минимум, два электрода, один из которых – индикаторный (или рабочий), второй – электрод сравнения (может быть и третий электрод – вспомогательный).

Индикаторным электродом называют электрод, который способен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о присутствии определяемого компонента в растворе и/или его количестве.

Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований:

1) электрод должен обладать механической и химической устойчивостью;

- 2) он не должен оказывать влияние на состав раствора;
- 3) обладать обратимостью (обратимость означает, что направление электродной реакции можно изменить, поменяв полярность электрода);
- 4) его потенциал должен быть воспроизводимым (воспроизводимость характеризуется величиной стандартного отклонения потенциала электрода при многократных измерениях в растворе заданной концентрации),
- 5) потенциал электрода должен устанавливаться достаточно быстро.

Поэтому индикаторные электроды, чаще всего, изготавливают из химически инертных токопроводящих материалов, таких как: благородные металлы, углеродные материалы (графит, стеклогуглерод) и другие материалы.

Если же под действием тока, протекающего через ячейку, происходит значительное изменение состава раствора, электрод является *рабочим электродом*.

Электрод сравнения – электрод, обладающий известным, постоянным, не зависящим от состава раствора, потенциалом, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода.

Основные требования, которым должен удовлетворять электрод сравнения:

- 1) постоянство значения потенциала (независимость значения потенциала от состава раствора);
- 2) обратимость;
- 3) воспроизводимость;
- 4) электрическая и химическая стабильность (ее оценивают по смещению отклика при измерениях в потоке и по величине стандартного отклонения для заданного раствора);
- 5) низкое электрическое сопротивление;
- 6) отсутствие влияния на состав анализируемого раствора;
- 7) простота конструкции и эксплуатации.

Необходимо учитывать, что потенциалы электродов сравнения изменяются с изменением температуры, поэтому измерения следует проводить при фиксированной температуре.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод (СВЭ), потенциал которого принят равным 0

(ноль) вольт при любой температуре, при условии, что активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода составляет 1 атм. ($1,01 \cdot 10^5$ Па).

Электрохимическая система может быть равновесной и неравновесной.

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и систему называют равновесной ($I = 0$). Электрод в условиях равновесия приобретает потенциал, называемый равновесным.

Если через электрохимическую цепь проходит электрический ток, то электродный потенциал отличается от равновесного значения. Наступает так называемая электродная поляризация.

1.2 Метод потенциометрии

Потенциометрия – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на зависимости между равновесным электродным потенциалом (E) и термодинамической активностью (a) компонентов, участвующих в электрохимической реакции:



где a, b, \dots, m, p, \dots - стехиометрические коэффициенты.

Эта зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_M^m \cdot a_P^p}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T – температура, К;

n – число электронов, принимающих участие в электродной (электрохимической) реакции;

F – постоянная Фарадея (96487 Кл на 1 моль);

E^0 – стандартный электродный потенциал, В (значение электродного потенциала системы для стандартных условий, когда активности всех ионов, определяющих электродный потенциал, равны 1);

a – активные концентрации компонентов, участвующих в электрохимической реакции, моль/л.

Знак «+» перед предлогарифмическим множителем ставят, когда

электроактивной частицей является катион, «-» - когда электроактивной частицей является анион.

Если в реакции какие-либо компоненты находятся в стандартном состоянии, т.е. в виде твердой или газообразной фазы при давлении 1 атм., или если какие-либо молекулы присутствуют в растворе электролита в несоизмеримо большой концентрации, то их можно исключить из уравнения Нернста, приняв их активности равными единице.

Реальный потенциал системы зависит от природы и селективности электрода, применяемого для исследования данной системы; температуры; соотношения активных концентраций компонентов, участвующих в электрохимической реакции; присутствия реагентов, способных изменить это соотношение (ионов H^+ или OH^- , реагентов-осадителей и реагентов-комплексобразователей).

Если уравнение электрохимической реакции представить в виде:



то уравнение Нернста (2) можно упростить:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (4)$$

Если постоянные величины объединить в одну константу, температуру, при которой проводятся измерения, принять равной 298°К, а натуральный логарифм заменить десятичным, тогда уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (5)$$

В практической деятельности удобнее пользоваться концентрациями, а не активностями. Поэтому вместо стандартного потенциала E^0 используют величину, называемую формальным потенциалом ($E^{0'}$). *Формальный потенциал* - значение электродного потенциала системы при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль/л.

Уравнение Нернста при этом приобретает вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(Ox)}{C(Red)}, \quad (6)$$

где $C(Ox)$ и $C(Red)$ – общая концентрация окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

Общая концентрация вещества ($C(X)$) связана с активностью (a_X) соотношением $a_X = \gamma_X \cdot \alpha_X \cdot C(X)$, где γ_X – коэффициент активности, зависящий от ионной силы раствора, α_X – степень диссоциации (ионизации) вещества.

Таким образом, формальный потенциал зависит от ионной силы раствора, констант конкурирующих равновесий и концентрации их участников.

Потенциометрические измерения

Поскольку уравнение Нернста описывает потенциал изолированного электрода - величину, которую невозможно измерить, то определяют величину потенциала данного электрода относительно потенциала другого электрода.

Для потенциометрических измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения и иметь прибор для измерения разности электродных потенциалов:

$$\Delta E = E_{ИЭ} - E_{ЭС}, \quad (7)$$

где ΔE – разность потенциалов двух электродов или ЭДС (электродвижущая сила);

$E_{ИЭ}$ и $E_{ЭС}$ – потенциалы индикаторного электрода и электрода сравнения, соответственно.

Существуют два способа измерения потенциала: компенсационный (в качестве средства измерения используют потенциометр Поггендорфа) и некомпенсационный (в качестве средства измерения используют электронный вольтметр).

Некомпенсационный способ уступает по точности компенсационному. Но его применяют чаще, т.к. он позволяет быстро измерить потенциал. Приборы, работающие по такому принципу (электронные вольтметры: pH -метры/милливольтметры или ионометры), включают электронный усилитель тока, протекающего в несбалансированной цепи. Они реагируют на изменение потенциала системы (рис. 5).

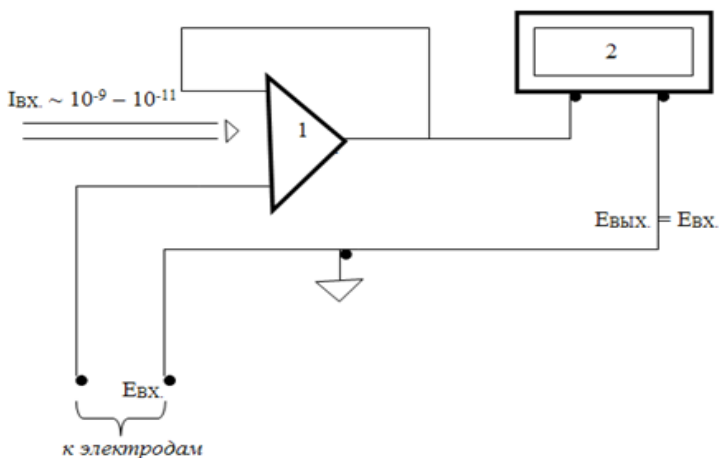


Рисунок 5 – Схема установки для измерения потенциала с помощью иономера (pH-метра)

1 – электронный усилитель тока; 2 – вольтметр (цифровой или со шкалой, калиброванной в милливольты (мВ) или единицах pH)

Классификация электродов, применяемых в потенциометрии

В потенциометрии применяют 1 - металлические и 2 - мембранные (ионоселективные) электроды (см. рис. 6).

1. Металлические электроды, в свою очередь, можно разделить на активные и инертные металлические электроды.

1.1 Инертные металлические электроды (окислительно-восстановительные, редокс-электроды, электроды нулевого рода) изготавливают из благородных металлов (*Pt*, *Au* и др.), которые погружают в раствор, содержащий окисленные и восстановленные формы какого-либо вещества, например: *Pt* | *Ox*, *Red*. Инертные металлические электроды не участвуют в реакциях, а служат лишь для переноса электронов от восстановленной формы к окисленной.

Редокс-потенциал таких систем обусловлен равновесием (3) и может быть выражен уравнением Нернста (4, 5).

К этой же группе электродов следует отнести и газовые электроды, например, водородный электрод.



Рисунок 5.6 – Классификация электродов

Схема электрода может быть представлена в следующем виде:



Уравнение электрохимической реакции:



Потенциал водородного электрода определяется уравнением:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = 0,059 \lg a_{H^+}. \quad (10)$$

Поскольку потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, то его можно использовать в качестве индикаторного для контроля pH среды. При фиксированной концентрации ионов водорода, равной 1 моль/л, и давлении газообразного водорода равном 1 атм. потенциал этого электрода является константой, условно принятой за ноль вольт. Такой электрод называют стандартным водородным электродом (СВЭ) и, соответственно, применяют в качестве электрода сравнения.

1.2 Активные металлические электроды. Их изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag , Pb , Cu и др.). Среди них различают электроды I, II и III рода.

Электродами I рода называют систему из металла, находящегося в контакте с раствором собственного иона $M \mid M^{n+}$. Например, медный электрод представляет собой медную пластину, опущенную в раствор соли меди: $Cu \mid Cu^{2+}$.

При их погружении в раствор устанавливается равновесие:



Потенциал электрода I рода является функцией активности собственных ионов (катионов) в растворе:

$$E = E^0_{M/M^{n+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}. \quad (12)$$

Однако, не всем металлическим электродам присущи свойства обратимости, химической или механической устойчивости вследствие пассивации поверхности электрода и др. Воспроизводимость некоторых электродов значительно улучшается, если в качестве материала использовать не сам металл, а его амальгаму (амальгамные электроды).

Электроды II рода – системы из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли (или оксида) и погруженного в раствор, содержащий ионы этой соли (для оксида – ионы OH^-):



Примером электрода II рода является хлоридсеребряный электрод $Ag, AgCl | Cl^-$.

Равновесный потенциал электродов II рода устанавливается благодаря следующим равновесным процессам:

а) $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\bar{e}$, которое описывается уравнением Нернста по формуле (12);

б) $M^{n+} + nX^- \rightleftharpoons MX_n$, которое характеризуется величиной K_S (константой растворимости MX_n):

$$K_S = a_{M^{n+}} \cdot (a_{X^-})^n.$$

Поэтому потенциал электрода принимает значение:

$$\begin{aligned} E &= E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_S}{(a_{X^-})^n} = \\ &= E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_S + \frac{0,059}{n} \lg (a_{X^-})^{-n}, \end{aligned}$$

откуда:

$$E = E_{M, MX_n/X^-}^0 - 0,059 \lg a_{X^-}. \quad (13)$$

Другим электродом II рода является сульфидсеребряный электрод ($Ag, Ag_2S | S^{2-}$), который применяется в качестве индикаторного для контроля такого важного показателя нефтепродуктов, как «содержание меркаптановой серы».

Из уравнения (13) следует, что потенциал электродов II рода определяется активной концентрацией анионов в растворе (a_{X^-}). Электроды II рода обратимы и относительно катиона, т.к. активности катиона и аниона связаны величиной K_S .

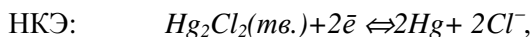
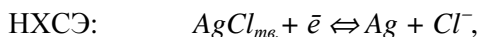
Потенциалы электродов II рода при достаточно большой площади поверхности и при соблюдении некоторых конструктивных особенностей, обеспечивающих $a_{X^-} = const$ в уравнении (13), воспроизводимы, обратимы и устойчивы (стабильны). Поэтому их наиболее часто используют как электроды сравнения. Такие

электроды содержат насыщенный раствор электролита с анионом малорастворимой соли. Они несложны по устройству и более удобны в работе по сравнению со стандартным водородным электродом (СВЭ).

Наибольшее практическое значение имеют насыщенный каломельный (НКЭ) и насыщенный хлоридсеребряный (НХСЭ) электроды. В основе их работы лежат следующие схемы полуэлементов:



Потенциал электродов возникает в результате полуреакций:



и описывается уравнением Нернста:

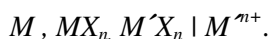
$$E = E^0_{M, MCl/Cl^{-}} - 0,059 \lg a_{Cl^{-}}.$$

Так как для насыщенных электродов $a_{Cl^{-}} = const$, то и их потенциалы, измеренные относительно СВЭ, при 25°C будут иметь постоянные значения: $E_{\text{НХСЭ}} = +0,222 \text{ В}$; $E_{\text{НКЭ}} = +0,247 \text{ В}$.

Электроды III рода – системы из металла, контактирующего с двумя труднорастворимыми солями с общим анионом:



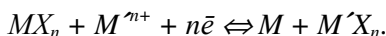
или упрощенно, - для однозарядного X и $m = n$:



При выполнении условия:

$$K_{S MX_n} \ll K_{S M'X_n},$$

в результате электрохимической реакции менее растворимая соль (MX_n) превращается в более растворимую ($M'X_n$):



Потенциал электрода зависит от активности второго катиона:

$$E = E^0_{M, MX_n M'X_n/M^{n+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M'^{n+}},$$

где E^0 является не истинным стандартным потенциалом и зависит (как и в случае электродов II рода) от констант растворимости K_S труднорастворимых солей.

2. Мембранные (ионоселективные) электроды (ИСЭ) представляют собой полуэлементы (сенсоры, чувствительные элементы), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активной концентрации определяемого иона в растворе.

ИСЭ состоят в случае стандартной конструкции из ион-селективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения; в случае конструкции твердотельного электрода – из ион-селективной мембраны и твердофазного контакта.

Важной составной частью таких электродов является ион-селективная мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида.

В связи с этим ИСЭ позволяют селективно определять активности одних ионов в присутствии других. Так созданы электроды, селективные по отношению к большому числу катионов: H^+ ; NH_4^+ ; M^+ : K^+ , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.; анионов: Cl^- , F^- , I^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , CN^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ; а также многих органических веществ (ПАВ и проч.).

Для объяснения действия ионоселективных электродов была разработана ионообменная теория. В ее основе лежит представление о том, что между электродом (мембраной) и раствором протекает до установления равновесия процесс обмена ионов. Константы обмена данного иона на другие ионы определяют селективные свойства электрода по отношению к данному иону.

Пусть мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_{1A} (раствор пробы) и a_{2A} (внутренний раствор). Тогда и на внешней, и на внутренней стороне мембраны происходит обмен ионами. Из-за различий активностей ионов A^+ на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 (см. рис. 7).

С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , можно измерить разность между E_1 и E_2 (так называемый мембранный потенциал E_M):

$$E_M = E_1 - E_2,$$

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{1A} - E^0 - \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{2A} = \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln \frac{a_{1A}}{a_{2A}},$$

где z_A – заряд иона.

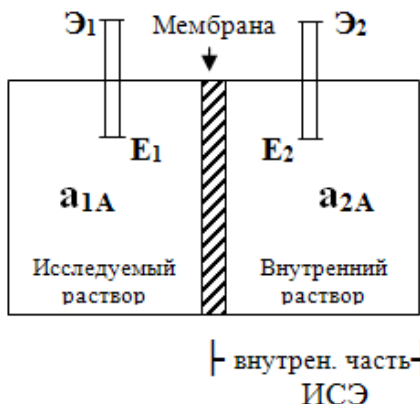


Рисунок 7 – Ион-селективный электрод

\mathcal{E}_1 – внешний электрод сравнения;

\mathcal{E}_2 – внутренний электрод сравнения

Активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна ($a_{2A} = const$), поэтому

$$E_M = const + \frac{RT}{z_A \cdot F} \ln a_{1A} \quad \text{или} \quad E_M = const + \frac{0,05916}{z_A} \lg a_{1A}.$$

Таким образом, потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе.

Это уравнение может быть также представлено в виде:

$$E = const + S \lg a_A, \quad (14)$$

где S – угловой коэффициент градуировочного графика в координатах $E = f(\lg a_A)$ имеет размерность в вольтах; эту же величину называют крутизной электродной функции, поскольку $S = \Delta E / \Delta \lg a_A$.

Числовое значение S можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{0,05916}{z_A}, \quad (15)$$

где z_A – заряд иона.

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием в ее структуре ионогенных групп.

Однако любая мембрана подвержена действию всех ионов, находящихся в растворе. Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона A посторонние ионы B, C, \dots, i , описывается уравнением Нернста–Эйзенмана (Никольского):

$$E_M = const + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + \sum K_i \cdot a_i^{z_A/z_i}),$$

где z_i – заряд посторонних ионов;

$const$ – константа ИСЭ;

K_i – потенциометрический коэффициент селективности, который характеризует влияние других ионов на величину E_M . Хороший электрод должен иметь очень низкие значения величины K_i . Для некоторых электродов эти значения приведены в справочниках.

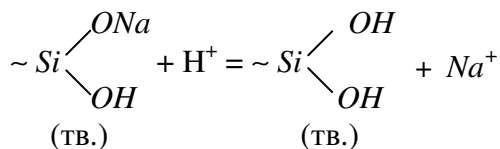
2.1 Первичные ионоселективные электроды. Согласно рекомендациям IUPAC к первичным ионоселективным электродам относят ионоселективные электроды (ИСЭ) с твердой и жидкой мембранами.

Ионоселективные электроды с твердой мембраной. Среди таких электродов особое место по практической значимости занимают электроды со стеклянной мембраной, и прежде всего, первый ИСЭ – стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH .

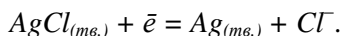
Стеклянный электрод состоит из стеклянной мембраны определенного состава и внутреннего хлоридсеребряного электрода сравнения, погруженного в раствор с фиксированной концентрацией ионов Cl^- и pH (рис. 8а). Главной частью электрода является тонкая pH -чувствительная мембрана (стеклянная пленка, имеющая состав: 22% Na_2O ; 6% CaO ; 72% SiO_2).

Возникновение мембранного потенциала обусловлено наличием сильно основных групп в решетке диоксида кремния (SiO_2). С внешней стороны мембраны поверхность стекла поглощает воду, образуется слой гидратированного геля, содержащий силанольные группы. Эти основные группы обладают высоким сродством к определенным катионам, в особенности к ионам H^+ . Последние (H^+) адсорбируются на отрицательно заряженных центрах. Таким образом, частично гидратированное стекло реагирует с ионами H^+ , которые

входят в пустоты трехмерной сетки из атомов Si и O , составляющей структуру стекла:



С внутренней стороны мембраны для поддержания электронейтральности стекла другие положительно заряженные ионы уходят с его поверхности, а на поверхности внутреннего хлоридсеребряного электрода происходит восстановление $AgCl$ (тв.) по реакции:



Хлорид-ионы уравнивают положительный заряд, приобретенный внутренним раствором в результате предыдущей стадии.

В результате стеклянный электрод приобретает потенциал, который описывается уравнением:

$$E = const + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} = const - 0,059 pH. \quad (6)$$

В слагаемое $const$ входят величины потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии. Возникновение последнего связано с различиями структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также с механическими напряжениями, возникающими в стекле.

Такой электрод обладает водородной функцией, т.е. потенциал стеклянного электрода линейно связан с pH раствора и пригоден для его измерения в интервале $pH \sim 0 \div 14$.

Изменяя состав стеклянной мембраны (изменяя коэффициенты селективности K_i), можно добиться чувствительности (селективности) стеклянного электрода к другим ионам: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ и проч.

В последнее время промышленностью освоен выпуск комбинированных электродов. Они представляют собой комбинацию из стеклянного электрода и внешнего электрода сравнения (рис. 8б). Внешний электрод сравнения контактирует с раствором пробы через жидкостное соединение (пористую пробку).

Кристаллические ионоселективные электроды представляют собой чувствительные элементы, мембрана которых состоит из

ионопроводящей, умеренно растворимой в ионогенном растворителе (воде) соли. Мембрана может быть гомогенной или гетерогенной.

Электроды с гомогенной мембраной. Гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения в виде пластинки монокристалла (LaF_3) или спрессованной таблетки соответствующей соли (Ag_2S , $AgCl$); а также из гомогенной смеси кристаллических веществ ($Ag_2S + AgCl$; $Ag_2S + CuS$, $Ag_2S + PbS$, $Ag_2S + CdS$).

Проводимость таких мембран обусловлена перемещением иона кристаллической решетки с наименьшим радиусом и зарядом по вакансиям. Причем размер, форма и заряд вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Следствием этого является высокая специфичность кристаллических мембран.

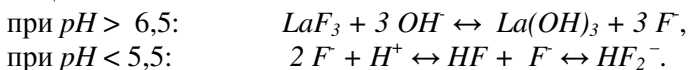
Наиболее совершенный среди кристаллических гомогенных мембранных электродов – фторид-селективный электрод, который одновременно является и одним из наиболее востребованных электродов, поскольку в настоящее время существует мало методов, пригодных для простого и селективного определения ионов фтора.

Мембрана этого электрода выполнена из тонкой пластинки монокристалла LaF_3 с добавками фторида двухзарядного катиона (BaF_2 , EuF_2) для повышения электропроводности мембраны (рис. 8в). В кристалле LaF_3 проводящим ионом является F^- .

Потенциал электрода описывается функцией:

$$E = const - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} = const + 0,059 pF. \quad (17)$$

Фторидный электрод характеризуется высокой селективностью по отношению к фторид-иону; равновесный потенциал устанавливается быстро и сохраняет линейную зависимость от pF в интервале концентраций $1 \cdot 10^0 \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На электродную функцию оказывают влияние ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , а также pH среды. При высоких концентрациях OH^- и H^+ - ионов в растворе свойства поверхности мембраны меняются вследствие химических процессов, протекающих на ней:



Поэтому при проведении потенциометрических измерений с применением фторидного электрода необходимо поддерживать

постоянство кислотности среды в диапазоне pH 5,5 – 6,5 (что достигается использованием ацетатного или цитратного буфера) и устранить мешающее влияние ионов Al^{3+} и Fe^{3+} добавлением комплексообразующих веществ (например, цитрата или ЭДТА).

В настоящее время достаточно часто используют электроды с твердыми кристаллическими мембранами и без внутреннего раствора – твердотельные электроды. Они намного удобнее в работе.

Электроды с гетерогенной мембраной. В гетерогенных мембранах электродноактивное вещество (ЭАВ) или смесь активных веществ включены в инертную матрицу (например, в силиконовую смолу, поливинилхлорид, парафин, полиэтилен) или внедрены в гидрофобизированный графит. Так в качестве примера можно упомянуть мембрану хлорид-селективного электрода, представляющую собой смесь мелкодисперсного порошка $AgCl$ в парафине.

Ионоселективные электроды с жидкой мембраной. В ионоселективных электродах с жидкой мембраной имеется пористая диафрагма (пористый полимер), заполненная раствором ионного или молекулярного (нейтрального) электродноактивного вещества (ЭАВ), отделяющая одну фазу от другой (водную фазу от неводной).

Электроды этого типа обладают чувствительностью благодаря присутствию активного вещества (подвижного носителя / переносчика ионов или нейтрального переносчика) в мембране. В качестве подвижных носителей используют соединения с центрами, способными связывать ионы, внедренные в пластифицированные поливинилхлоридные (ПВХ) матрицы.

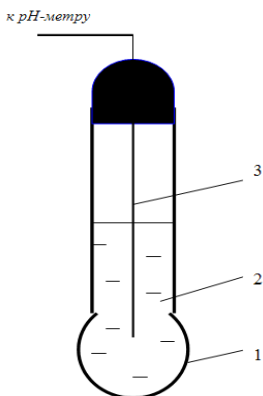
Потенциалоопределяющий процесс на межфазной границе мембрана | раствор можно представить (для катион-чувствительной мембраны) схемой:



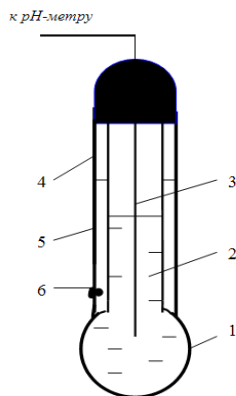
где S – ионит или ионофор.

Электроды на основе ионизированного ЭАВ (жидкие ионообменные мембранные электроды). В таких электродах в качестве ионизированного ЭАВ (ионообменника или ионита) могут быть использованы:

- положительно заряженные активные частицы – крупные катионы (R_4N^+ , комплексные соли переходных металлов и др.). Электроды с такими мембранами чувствительны к изменению активности анионов;

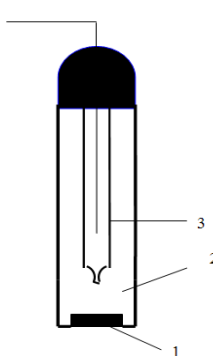


а) Стекланный электрод



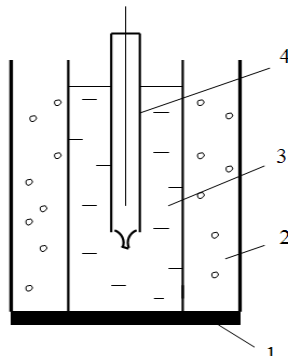
б) Комбинированный стекланный электрод

1 – стеклянная мембрана; 2 – внутренний раствор (0,1 М раствор HCl , насыщенный $AgCl$); 3 – внутренний электрод сравнения (серебряная проволочка); 4 – внешний электрод сравнения; 5 – водный раствор, насыщенный KCl и $AgCl$; 6 – пористая пробка



в) Фторид-селективный электрод

1 – мембрана (пластинка монокристалла LaF_3); 2 – внутренний стандартный раствор (0,1 М раствор $NaF + NaCl$); 3 – внутренний электрод сравнения (ХСЭ)



г) Ионоселективный электрод с жидкой мембраной

1 – мембрана, насыщенная жидким ионообменником (2); 3 – внутренний стандартный раствор; 4 – внутренний электрод сравнения (ХСЭ)

Рисунок 8 – Электроды с твердой и жидкой мембраной

- отрицательно заряженные активные частицы ($(RO)_2PO_2^-$, лиганды, большие анионы и др.). Электроды с этими мембранами чувствительны к изменению активности катиона.

Наибольший интерес практический представляют жидкие ионообменники, применяемые в электродах для определения активности нитрат-ионов (NO_3^-) и ионов кальция (Ca^{2+}).

Электроды на основе нейтрального ЭАВ (ионофора) или электроды с жидкой мембраной с нейтральными носителями представляют собой раствор молекулярного активного вещества в органическом растворителе, удерживаемом на пористом полимере. Общей чертой ионофоров является наличие в их структуре полостей - полярных центров, способных захватывать катион. Ионофоры обладают достаточной гибкостью для быстрого ионного обмена.

2.2 Сложные (многомембранные) ИСЭ. Сложные (многослойные) ИСЭ носят также название специфические (или сенсibilизированные) электроды. Это молекулярно-чувствительные устройства, в которых детектирующий блок основан на стандартных потенциометрических электродах ранее перечисленных типов.

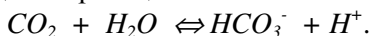
Они состоят из основного ИСЭ и модифицирующего мембранного слоя, который ведет себя как дополнительная селективная граница раздела, что приводит к повышению селективности аналитического сигнала.

К числу таких электродов относят газочувствительные и ферментные электроды.

Газочувствительные электроды – это датчики с индикаторным электродом и электродом сравнения. Оба электрода погружены в раствор внутреннего электролита, который отделен от исследуемого раствора газопроницаемой мембраной (см. рис. 9а).

Ионоселективный электрод (индикаторный электрод) реагирует на изменение какого-либо параметра внутреннего раствора после взаимодействия раствора с проникающим через мембрану определяемым газом (NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S и др.).

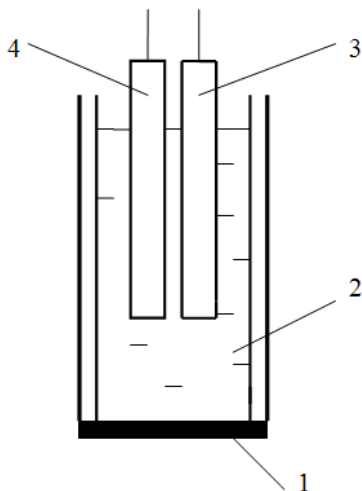
Так при использовании газочувствительного электрода на CO_2 газ проникает через мембрану и растворяется во внутреннем электролите. Этот процесс сопровождается реакцией:



При этом во внутреннем растворе изменяется активность H^+ . В качестве ИСЭ на H^+ (детектирующего электрода) используют

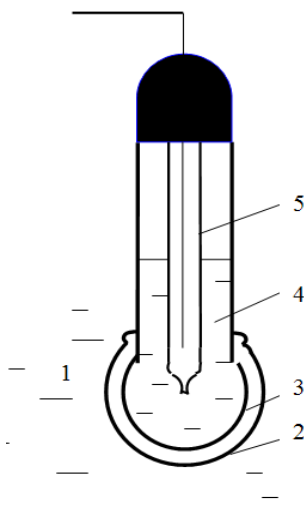
стеклянный электрод. Тот же принцип используют для определения NH_3 , SO_2 и др.

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт слоем фермента, катализирующего реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), к которым чувствителен электрод (рис. 9б).



а) Газочувствительный электрод

1 – газопроницаемая мембрана; 2 – внутренний электролит; 3 – ион-селективный (индикаторный) электрод; 4 – электрод сравнения



б) Ферментный электрод

1 – субстрат; 2 – слой фермента; 3 – ионоселективная мембрана (индикаторный электрод); 4 – внутренний стандартный раствор; 5 – внутренний электрод сравнения

Рисунок 9 – Принципиальная схема устройства газочувствительного и ферментного электродов

2.3 Ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ). Эти типы электродов - гибриды ионоселективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов (МОПТ).

Обычно при потенциометрических измерениях электрическое усиление и обработка сигнала осуществляются в приборе, регистрирующем потенциал системы. При использовании ИСПТ возможна микроэлектронная обработка сигнала (использование микросхем). В ИСПТ металлический затвор МОПТ заменен или

контактирует с твердой или жидкой ионоселективной мембраной. Откликом (сигналом) таких миниатюрных датчиков является сила тока. Использование ИСПТ ускорило переход к сенсорному анализу.

Аналитическое применение метода

По методике выполнения потенциометрических определений различают прямую и косвенную потенциометрию (потенциометрическое титрование).

Прямая потенциометрия

В основе прямой (непосредственной) потенциометрии лежит измерение ЭДС гальванического элемента (разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения), которая логарифмически зависит от активности (концентрации) потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе.

Наиболее важной областью применения прямой потенциометрии является ионометрия, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод. Современный ионометрический метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. К ним относятся:

- простота процесса измерения (методик);
- экспрессность (измерения проводятся быстро, во многих случаях составляют 1-2 минуты (продолжительность анализа определяется, как правило, только временем подготовки пробы);
- экономичность (дешевизна измерительных приборов);
- возможность осуществлять определение параметров в непрерывном режиме (контроль технологических процессов);
- небольшой расход исследуемого вещества (применяя микроэлектроды, можно использовать для измерений объемы пробы от 1 до нескольких мл);
- возможность проведения измерений в мутных, окрашенных и даже в вязких средах;
- достаточно простая автоматизация метода;
- охват большого диапазона определяемых содержаний, (до нескольких порядков по одной градуировочной кривой, включая $10^0 \div 10^{-7}$ М);
- возможность анализа самых разнообразных веществ.

Однако, следует отметить и ряд проблем, связанных с использованием ИСЭ. Среди них:

- ограниченная селективность, что затрудняет измерения концентрации соответствующих ионов в присутствии других мешающих ионов;

- достаточно большая относительная погрешность определения активности (концентрации) многозарядных ионов, которая ограничена точностью измерения ЭДС и при 25°C может быть оценена по уравнению:

$$\Delta_{\text{отн}} C_i, \% = \frac{\Delta C_i}{C_i} \cdot 100\% \cong 4 \cdot |z_i| \cdot \Delta E, \quad (18)$$

где C_i и z_i – концентрация и заряд измеряемого i -го иона,

ΔE – погрешность измерений ЭДС, мВ (не менее 0,1 ÷ 0,5 мВ).

Из уравнения (18) следует, что относительная погрешность определения очень существенно возрастает с увеличением заряда определяемого иона. Кроме того, для ИСЭ характерен дрейф стандартного потенциала, что зависит, главным образом, от изменения температуры. Это требует периодической проверки градуировки потенциала и проведения измерений при постоянной температуре.

В прямой потенциометрии обычно используют один из трех практических приемов, которые называют:

- метод градуировки электрода;
- метод градуировочного графика;
- метод добавок.

Ниже представлены примеры решения задачи по определению активности или концентрации какого-либо иона A (a_A) с использованием перечисленных практических приемов (напомним, что $-\lg a_A = pA$).

Метод градуировки электрода (МГЭ) является наиболее простым и быстрым среди поименованных методов.

Для определения a_A (pA) необходимо измерить разность потенциалов индикаторного электрода, селективного по отношению к данному иону, и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор:

$$E = E_{\text{ИЭ}} - E_{\text{ЭС}},$$

где E – измеренная разность потенциалов;

$E_{\text{ИЭ}}$ – потенциал индикаторного (например, ион-селективного) электрода;

$E_{ЭС}$ – потенциал электрода сравнения (в качестве которого чаще всего используют НХСЭ или НКЭ).

Из уравнения Нернста:

$$E_{ИЭ} = E^0 + S \cdot \lg a_A = E^0 - S \cdot pA,$$

где E^0 – стандартный потенциал индикаторного электрода; для ИСЭ это K ($const$);

S – угловой коэффициент градуировочного графика (крутизна электродной функции, равная $0,05916/n$ или $0,05916/z_A$ – для ИСЭ).

Откуда получаем:

$$E = E^0 - S \cdot pA - E_{ЭС} = K' - S \cdot pA.$$

Тогда после преобразований имеем:

$$pA = \frac{E - K'}{S}, \text{ если } A - \text{анион};$$

$$pA = \frac{K' - E}{S}, \text{ если } A - \text{катион}.$$

Величина K' включает:

- E^0 индикаторного электрода (или K ($const$) для ИСЭ);
- $E_{ЭС}$ и др. постоянные в условиях измерений величины (E_j и проч.).

Для установления значения K' достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известной активностью / концентрацией определяемого иона. Таким образом, в МГЭ проводят оценку K' .

Метод градуировочного графика (МГГ). В отличие от предыдущего метода в МГГ величину K' не оценивают, а исключают, обеспечивая в условиях измерений постоянное значение величины K' . С этой целью поддерживают постоянными условия проведения потенциометрических измерений: в растворы вводят большой и постоянный избыток индифферентного электролита, что позволяет обеспечить неизменную ионную силу раствора (μ), а также коэффициент активности определяемых ионов (f_A) и потенциал (E_j).

При построении градуировочного графика готовят серию стандартных (эталонных) растворов определяемого иона (вещества). При этом во все стандартные растворы и в исследуемый раствор вводят одинаковый избыток индифферентного электролита (KCl , NH_4NO_3 и др.) для поддержания постоянной величины ионной силы раствора. В этих условиях ($\mu = const$) величина $K' = const$, и вместо

активной концентрации (a_A) можно использовать общую концентрацию (C_A).

Тогда:

$$E = E_{ИЭ} - E_{ЭС} = E^0 + S \cdot \lg C_A - E_{ЭС} = K' + S \cdot \lg C_A,$$

из чего следует:

$$E = K' - S \cdot pA, \quad \text{если } A - \text{катион};$$

$$E = K' + S \cdot pA, \quad \text{если } A - \text{анион}.$$

По результатам потенциометрических измерений строят зависимость в полулогарифмических координатах $E = f(pA)$, с помощью которой находят pA_x (рис. 10) и определяют концентрацию исследуемого раствора.

Построенный график позволяет осуществлять выбор условий потенциометрических измерений (в частности, выбор электрода и др.).

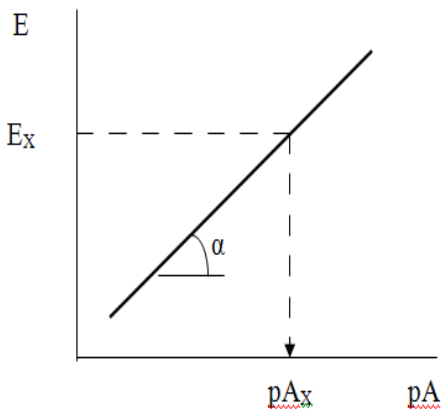


Рисунок 10 – Градуировочный график

Электрод считается пригодным для потенциометрических измерений, если полученный градуировочный график имеет линейный характер и угловой коэффициент градуировочного графика (крутизна электродной функции $S = \operatorname{tg} \alpha = \Delta E / \Delta pA$) равен предлогарифмическому коэффициенту в уравнении Нернста, который для ИСЭ составляет $59,16/z_A$ милливольт (или $59,16/n$ мВ – в общем случае).

Метод добавок. Его, как правило, применяют для нахождения концентрации определяемого вещества в пробах со сложной или неизвестной основой (матрицей). Метод основан на измерении изменения потенциала электрода при добавлении известного объема стандартного раствора к известному объему пробы. Причем объем стандартного раствора определяемого иона должен быть малым во избежание изменения ионной силы (μ). Если это условие выполняется, то f_A и E_j остаются постоянными. В этих условиях величина $K' =$

const, вместо активной концентрации (a_A) можно использовать общую концентрацию (C_A).

Потенциал электрода измеряют, как минимум, дважды:

- 1) E – в растворе пробы с концентрацией C_X ;
- 2) после введения добавки стандартного раствора, когда концентрация определяемого компонента увеличилась на ΔC (моль/л), то значение потенциала изменяется на величину ΔE ($E + \Delta E$).

Потенциал системы в отсутствие добавки:

$$E = K' + S \cdot \lg C_X, \quad (19)$$

после введения добавки:

$$E + \Delta E = K' + S \cdot \lg(C_X + \Delta C), \quad (20)$$

где C_X – неизвестная концентрация определяемого вещества в пробе;

ΔC – изменение концентрации за счет введения добавки стандартного раствора (концентрация добавки);

ΔE – изменение потенциала после введения добавки.

Совместное решение этих уравнений путем вычитания (19) из (20)

$$E + \Delta E - E = K' + S \cdot \lg(C_X + \Delta C) - K' - S \cdot \lg C_X,$$

приводит к следующему выражению:

$$\Delta E = S \cdot \lg [(C_X + \Delta C) / C_X],$$

которое позволяет найти искомую концентрацию (без учета разбавления исходного раствора за счет введения добавки при соблюдении условия, когда объем добавки значительно меньше объема анализируемой пробы):

$$C_X = \Delta C / (10^{\Delta E / S} - 1). \quad (21)$$

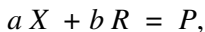
Можно вводить несколько (n) добавок, соответственно, в этом случае проводят измерение потенциала ($n+1$) раз. Расчет концентрации определяемого компонента проводят по формуле (21) n раз, но при этом следует учитывать, что концентрация добавки будет складываться из суммы всех ранее введенных добавок.

Потенциометрическое титрование

В отличие от прямых потенциометрических измерений метод потенциометрического титрования отличается большей точностью и воспроизводимостью результатов, хотя он и более трудоемок. В этом методе зависимость равновесного потенциала индикаторного

электрода от состава раствора (описываемую уравнением Нернста) используют для нахождения точки эквивалентности (ТЭ).

При потенциометрическом титровании измеряют электродный потенциал после добавления каждой порции титранта (R), который вступает с определяемым веществом (X) в химическую реакцию с образованием продуктов (P):



где a и b – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Из экспериментальных данных находят объем титранта, затраченный на достижение ТЭ, при этом применяют различные способы обработки данных потенциометрического титрования.

Графический способ обработки данных потенциометрического титрования основан на построении кривой титрования в интегральной форме (рис. 11а), в виде первой или второй производных (рис. 14б, в) и нахождении ТЭ.

Способ Грана. В тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо (при малой концентрации определяемых веществ, при определении слабых кислот или оснований, малом значении разности потенциалов участников титрования и др.) или в случае нестабильности потенциала вблизи ТЭ (при титровании с ИСЭ) для повышения точности определения ТЭ используют способ Грана. В рассматриваемом способе точка эквивалентности определяется по графику, построенному в координатах $V/E = f(V(R))$, как точка пересечения двух прямолинейных участков (рис. 12).

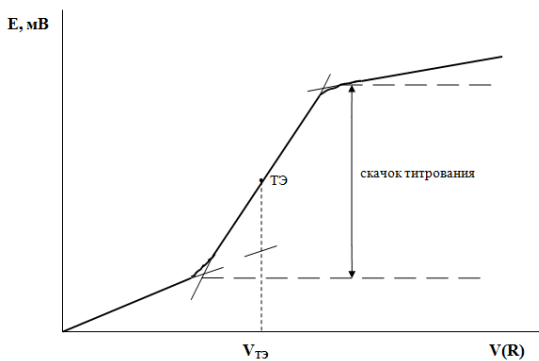
Достоинства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить ТЭ с достаточной точностью вследствие линейности ветвей графика.

Расчетный способ нахождения точки эквивалентности используют, как правило, когда приведенные выше условия не выполняются, например, $a \neq b$. В этом случае для установления ТЭ используют формулу:

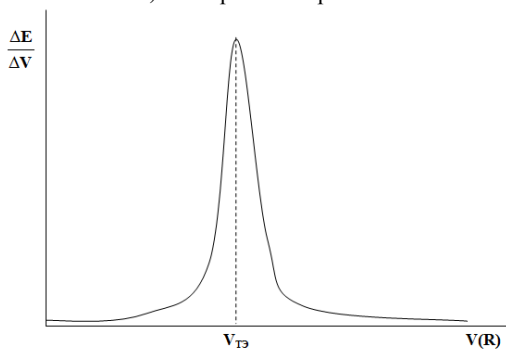
$$E_{ТЭ} = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_1 + n_2}.$$

При обработке кривых потенциометрического титрования поводят касательные к различным участкам построенной кривой.

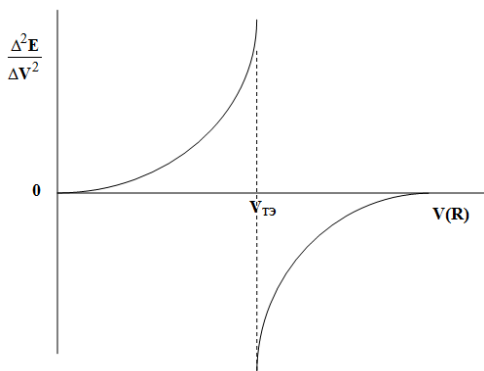
При этом ТЭ определяют как:



а) интегральная кривая



б) дифференциальная кривая по первой производной



в) дифференциальная кривая по второй производной

*Рисунок 11 – Кривые
потенциометрического титрования*

- середину отрезка, заключенного между точками пересечения касательных на интегральной кривой;
- точку, соответствующую максимуму пика на дифференциальной кривой по первой производной;
- точку пересечения линии, соединяющей вертикальные ветви функции второй производной с осью абсцисс.

Во всех этих случаях полагают, что кривая титрования симметрична относительно ТЭ, и перегиб кривой соответствует этой точке. Это справедливо при условии, что вещества реагируют в эквимольных соотношениях, т.е. $a = b$ и электродный процесс обратим.

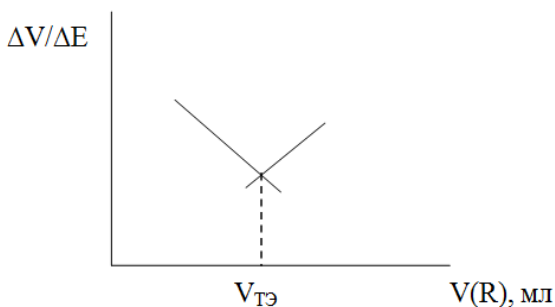


Рисунок 12 –
Кривая титрования
по методу Грана

Практическое использование потенциометрического титрования. В потенциометрическом титровании применимы следующие типы химических реакций:

- кислотно-основные (реакции нейтрализации),
 - окислительно-восстановительные,
 - комплексообразования,
 - осаднения,
- протекающие быстро и количественно.

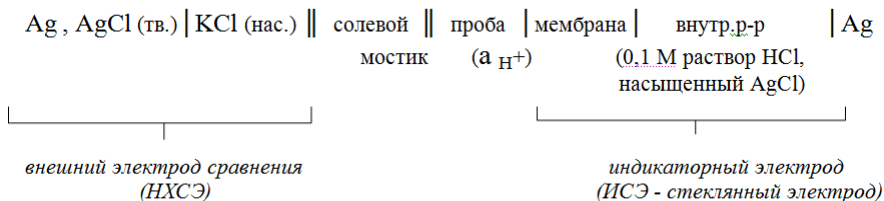
Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется:

- типом протекающей химической реакции;
- природой определяемых ионов;
- природой титранта;
- удобством работы с электродом и др. факторами.

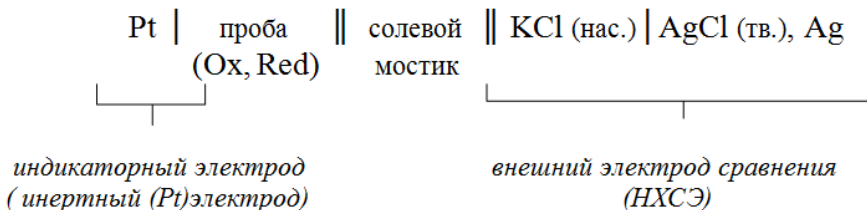
В качестве электрода сравнения, как правило, используют насыщенный хлоридсеребряный или каломельный электроды.

В *кисотно-основном* потенциометрическом титровании в качестве индикаторного электрода применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный или стеклянный электрод.

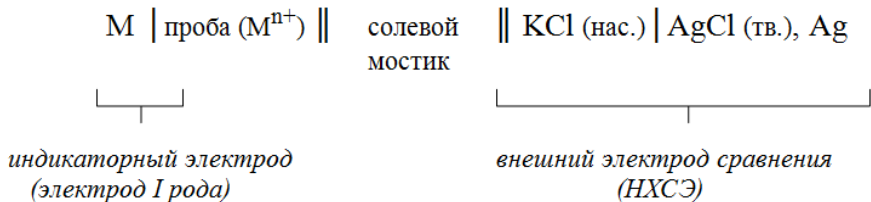
Схема гальванического элемента при использовании стеклянного электрода в качестве индикаторного имеет вид:



В *окислительно-восстановительном* потенциометрическом титровании индикаторным электродом наиболее часто служит инертный платиновый электрод. Схема гальванического элемента при этом имеет вид:



В *осадительном* потенциометрическом титровании и титровании по реакциям *комплексобразования* применяют различные активные индикаторные электроды. Схема гальванического элемента при использовании электрода I рода в качестве индикаторного имеет вид:



Метод потенциометрического титрования имеет *ряд преимуществ* перед прямой потенциометрией:

- в отличие от прямой потенциометрии здесь нет ошибок, связанных с существованием диффузионного потенциала; его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов;

- нет необходимости знать коэффициент активности (γ) определяемого иона;

- если погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2 – 10%, то при потенциометрическом титровании 0,5 – 1%.

Основные отличия потенциометрического метода от других методов:

- широкий интервал определяемых содержаний компонентов в различных природных и промышленных объектах:

- от 0 до 14 *pH* для стеклянных электродов и

- от 1 до 10^{-5} (10^{-7}) М для других типов ионоселективных электродов, вплоть до 10^{-10} М у ферментных электродов;

- простота методик;

- дешевизна измерительных приборов;

- простота проведения измерений;

- экспрессность анализа;

- поскольку время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для автоматического контроля технологических процессов, то следующее достоинство метода - возможность его автоматизации. Причем в условиях потенциометрического титрования можно автоматизировать: подачу титранта; запись кривой титрования; отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий ТЭ. С этой целью используют автоматические титраторы, которые значительно сокращают продолжительность анализа, и применяются для непрерывного контроля производства.

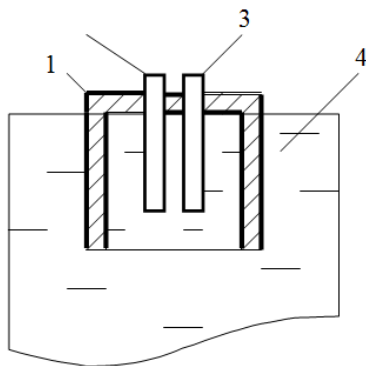
Непрерывный контроль технологических процессов с использованием потенциометрических измерений

При технологическом контроле датчик *pX*-метра устанавливают либо непосредственно в технологический аппарат (датчик погружного

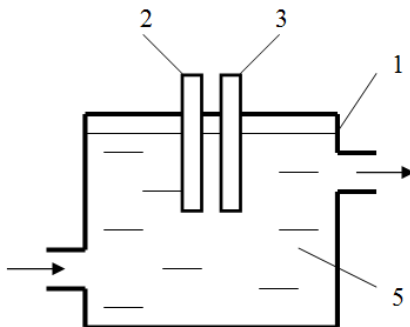
типа - рис. 13а), либо на проточный трубопровод (датчик проточного типа - рис. 13б).

Проточный метод характеризуется оперативностью, которая обусловлена следующими обстоятельствами:

- отпадает необходимость в предварительных действиях с образцом;
- процесс легко автоматизировать;
- все этапы анализа определяются скоростью потока.



а) датчик погружного типа



б) датчик проточного типа

Рисунок 13 - Принципиальные схемы установки электродов pH -метров

- 1 – защитный кожух; 2 – индикаторный электрод; 3 – электрод сравнения;
4 – контролируемая среда; 5 – проточная камера с контролируемой средой

Для непрерывного контроля очень удобны в использовании ионоселективные электроды. В заводских трубопроводах можно поместить несколько электродов так, чтобы каждый электрод измерял концентрацию какого-то одного иона в потоке.

Создание ИСЭ позволило:

- осуществлять мониторинг при экологическом контроле,
- расширило возможности потенциометрического метода,
- упростило технику измерения такого важного параметра процессов, как pH ,
- ускорило переход к сенсорному анализу (на базе полевых транзисторов).

Ионоселективные электроды нашли широкое применение во многих областях:

- при изучении загрязнения воды и воздуха,
- для осуществления контроля в области химических, пищевых, фармацевтических и прочих технологий.

Однако ИСЭ все еще дороги и недолговечны, их серийное изготовление малорентабельно, а несерийное изготовление не отвечает требованиям стандартизации измерений.

1.3 Метод вольтамперометрии

Вольтамперометрический метод (ВА) основан на использовании явления поляризации индикаторного микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения.

На поверхности индикаторного электрода протекает процесс микроэлектролиза. Получаемые зависимости $I = f(E)$ служат источником информации о составе раствора.

Метод был предложен в 1922 году чешским электрохимиком Ярославом Гейровским и назван им **полярографией**, где в качестве индикаторного электрода был использован ртутный капающий электрод (РКЭ). Позже (в 1959 г.) Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия за развитие метода. В настоящее время название «полярография» сохранено в память создателя метода для раздела вольтамперометрии при постоянном токе на ртутном капающем электроде.

Принципиальная схема вольтамперометрической установки представлена на рис. 14. Датчиком служит электролитическая ячейка. Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные электролитические ячейки.

Вольтамперометрическая ячейка содержит:

- исследуемый раствор пробы,
- индикаторный электрод,
- электрод сравнения.

Конструктивной особенностью вольтамперометрической ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов: $S_{ИЭ} \ll S_{ЭС}$ ($S_{РКЭ} \approx 1 \text{ мм}^2$). Вследствие этого, плотность тока на

индикаторном микроэлектроде (ртутные капающий или стационарный электроды, платиновый микроэлектрод и др.) во много (десятки тысяч) раз больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод, и он поляризуется. Идеально поляризуемый электрод – электрод, характеризующийся большим сдвигом потенциала при протекании бесконечно малого тока. Идеально неполяризуемый электрод – это электрод с фиксированным потенциалом, не изменяющимся при протекании относительно небольших токов.

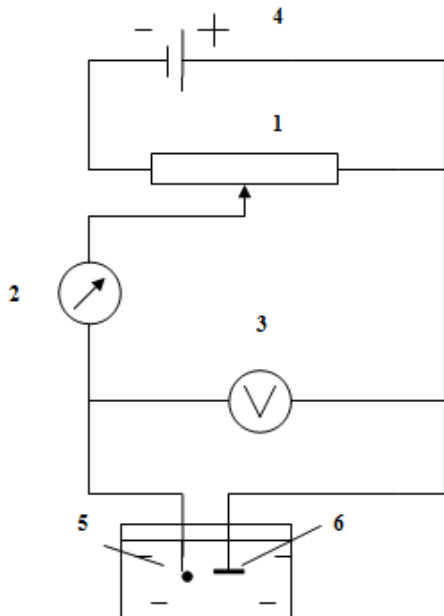


Рисунок 14 - Схема
вольтамперометрической
установки

1 – сопротивление (линейное);
2 – гальванометр; 3 –
вольтметр; 4 – источник
постоянного напряжения; 5 –
индикаторный микроэлектрод;
6 – электрод сравнения

Неполяризуемые электроды используют в качестве электродов сравнения. В вольтамперометрии в качестве *электрода сравнения* применяют насыщенные каломельный и хлорид-серебряный электроды, а также слой ртути на дне ячейки, который обычно называют ртутным анодом. Иногда используют третий электрод – *вспомогательный* (токопроводящий противоэлектрод, - например, платиновая проволока или донная ртуть, если ЭС служат НХСЭ или НКЭ).

Современные приборы позволяют:

- проводить определения веществ в диапазоне $10^{-8} - 10^{-2}$ моль/л (и даже 10^{-10} моль/л в инверсионной ВА);

- одновременно определять несколько компонентов (до 4 – 5);
- обеспечить при определении малых концентраций относительную погрешность не более 3%;
- автоматизировать процедуру измерений – от задания условий измерений в соответствии с выбранной методикой до полной обработки результатов, включая отображение вольтамперограмм на дисплее/принтере, формирование протоколов измерений, отчетов и баз данных.

Вольтамперометрический метод используют для определения многих органических и неорганических веществ (в основном, ионов металлов). Методическое и программное обеспечение адаптировано к решению различных задач контроля качества.

В качестве *объектов* исследования могут выступать:

- продукция и сырье различных отраслей промышленности в т.ч.: высокочистые вещества, пищевая продукция, лекарственное сырье, фармпрепараты, минеральное сырье, продукция черной и цветной металлургии и др.;
- объекты окружающей среды (вода, почва, воздух);
- биологические объекты.

Так полярографический метод используют в практике отечественной стандартизации при определении токсичных элементов (*As, Cu, Pb, Cd, Zn, Sn*) в контроле качества пищевой продукции.

Классическая (постоянно-токовая) полярография

Принципы и основные понятия метода

Полярографический метод (ПГ) основан на использовании явления поляризации индикаторного ртутного капающего электрода, получении и интерпретации вольтамперных кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного, меняющегося по линейному закону с определенной скоростью, напряжения ($I = f(E)$).

Вольтамперная кривая в условиях полярографии носит название – полярограмма (полярографическая волна).

Для регистрации полярограмм ячейку с капающим ртутным индикаторным электродом и электродом сравнения присоединяют через линейное сопротивление к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2 – 5 мВ/с (рис. 14).

Ртутный капающий электрод служит, как правило, катодом (рис. 15). Подаваемое на ячейку с определенной скоростью напряжение (E)

расходуется на прохождение через ячейку тока (IR) и определяется соотношением:

$$E = E_a - E_k + IR, \quad (21)$$

где I – сила тока;

R – сопротивление раствора;

E_a и E_k – потенциалы анода и катода.

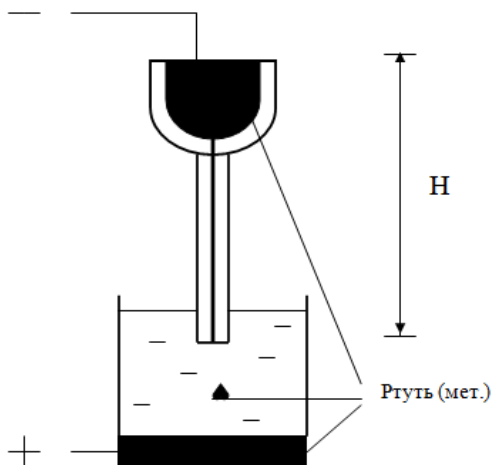


Рисунок 15 - Схема электролитической ячейки:

индикаторный электрод - РКЭ (катод); электрод сравнения – ртутный анод (H – высота ртутного столба)

Однако, в присутствии достаточной концентрации ($> 0,05$ моль/л) индифферентного (*фонового*) электролита (сильного электролита, не принимающего участия в электродной реакции, например, KNO_3), величина IR мала и ею можно пренебречь. Кроме того плотность тока на сравнительно большой поверхности анода (электрода сравнения) будет низкой (сила тока в ВА не превышает 10^{-5} А), поэтому поляризацией анода можно также пренебречь; для него потенциал будет оставаться постоянным. Таким образом, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только индикаторного РКЭ электрода (катода).

Ртутный капающий электрод обладает рядом преимуществ:

- постоянное обновление поверхности электрода предотвращает ее загрязнение и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов;

- ртутный электрод является практически идеально поляризуемым электродом;

- интервал поляризации РКЭ очень широк:

от +0,3 В до -2,2 В (в кислой среде),

от +0,06 В до -1,5 В (в щелочной среде);

- ртуть образует амальгамы со многими металлами, понижая их потенциал восстановления.

На РКЭ способны электрохимически восстанавливаться ионы металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода. К ним относятся, например, и токсичные элементы (*Hg, As, Pb, Cd, Zn, Cu*), определение которых при проведении испытаний пищевого сырья и готовой продукции пищевой промышленности, проводят с использованием метода полярографии.

Однако работа с РКЭ требует соблюдения определенных мер безопасности вследствие токсичных свойств металлической ртути.

Полярографические кривые

Получение полярографических кривых (полярограмм). Перед регистрацией полярограммы в раствор пробы вводят фоновый электролит, удаляют из исследуемого раствора растворенный кислород, поскольку он электроактивен, и снимают зависимость тока от прикладываемого и увеличивающегося во времени напряжения. Регистрируемая самописцем полярограмма в отсутствие электрохимически активного вещества, как следует из закона Ома, представляет собой линейную зависимость (рис. 16, *кривая 2*).

В присутствии электрохимически активного вещества, способного восстанавливаться /или окисляться на РКЭ при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения кривая $I = f(E)$ приобретает форму полярографической волны (рис. 16, *кривая 1*). Полярографическая волна состоит из трех участков: начальный участок (при небольших отрицательных потенциалах) – участок *a-b*, обусловленный появлением остаточного тока; наклонный /восходящий участок *b-c* – участок тока, контролируемого переносом заряда; и конечный участок *c-d* – участок предельного тока, контролируемого скоростью диффузии.

Рассмотрим происхождение отдельных участков полярографической волны более подробно.

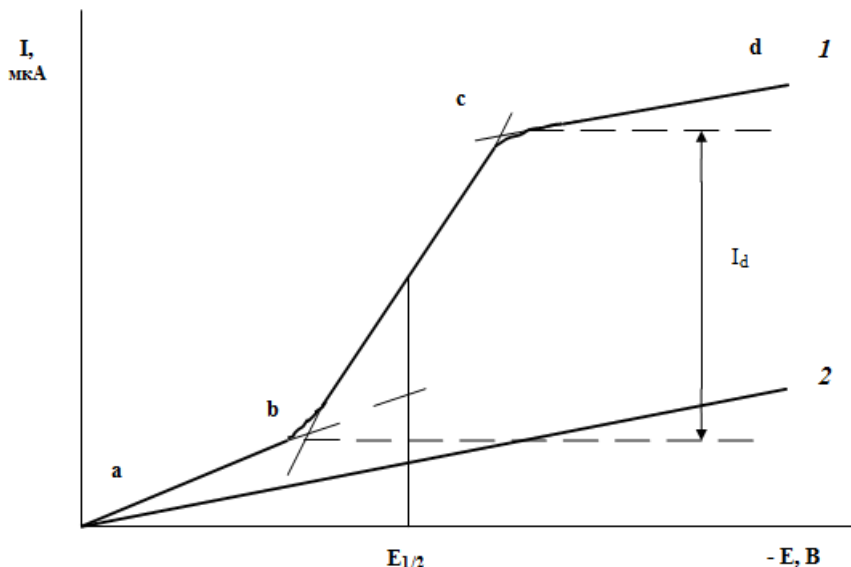


Рисунок 16 - Классическая полярограмма:

1 - в присутствии, 2 - в отсутствие электрохимически активного вещества

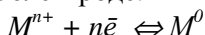
Участок *a – b*. При низких значениях потенциала, недостаточных для протекания электрохимической реакции, через ячейку проходит незначительный остаточный ток (I_r), величина которого, тем не менее, превышает величину омического тока (рис. 16, кривая 2). Он складывается из конденсаторного (емкостного) тока (I_C) и слабого фарадеевского тока (I_F): $I_r = I_C + I_F$.

Основной вклад вносит ток заряжения или разряда двойного электрического слоя (являющегося конденсатором) на границе электрод | электролит (I_C). Вторым слагаемым является ток, обусловленный восстановлением или окислением электроактивных примесей (I_F). Чаще всего это плохо удаленный кислород или примеси, содержащиеся в фоновом электролите.

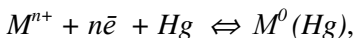
Остаточный ток искажает форму полярографической волны, поэтому его желательно устранить.

Участок *b – c*. При увеличении отрицательного потенциала РКЗ достигаются такие его значения (для каждого вещества – свое), при

которых электрохимически активное вещество вступает в электрохимическую реакцию на электроде:



или (если M^0 способен образовывать амальгаму со ртутью РКЭ):



где M^{n+} : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.

Сила тока при этом резко возрастает. Это фарадеевский ток. С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода – электрод деполяризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, называют *деполяризатором*. Раствор в приэлектродном слое быстро обедняется ионами металла. Обедненный слой обогащается за счет диффузии деполяризатора из объема раствора.

Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций в объеме раствора (C_0) и у поверхности электрода (C_S):

$$v_{\text{дифф.}} = k'(C_0 - C_S).$$

Поэтому для тока, определяемого диффузией (*диффузионного тока*), можно записать:

$$I_d = k'' \cdot v_{\text{дифф.}} = k' \cdot k'' \cdot (C_0 - C_S) = k(C_0 - C_S).$$

Ток в этой области изменяется экспоненциально с изменением потенциала (Е), поскольку скорость электродной реакции меньше скорости диффузии определяемого вещества (см. *уравнение Гейровского-Ильковича* (22)).

Участок с – d. С ростом электродного потенциала константа скорости электродной реакции возрастает вследствие снижения энергии активации. Это приводит к облегчению процесса восстановления. В результате скорость электрохимической реакции становится выше скорости диффузии, поэтому при достаточно отрицательных потенциалах все ионы вблизи поверхности электрода мгновенно восстанавливаются. Концентрация C_S уменьшается практически до нуля: $C_S \approx 0$, поэтому $I_d = k \cdot C_0$. Если учесть размеры поверхности индикаторного РКЭ ($S_{\text{РКЭ}} \approx 1 \text{ мм}^2$), то очевидно, что потери концентрации C_0 за счет электролиза незначительны, и ими можно пренебречь. Таким образом: $C_0 \approx \text{const}$, поэтому ток достигает постоянного значения ($I_d = \text{const}$), не зависящего от потенциала, и называется предельным током.

Однако, кроме диффузии значительный вклад в величину предельного тока может вносить *миграционная* составляющая (I_m), определяемая электростатическим притяжением поля электрода. При этом заряженные частицы деполяризатора перемещаются не только за счет диффузии, но и за счет сил притяжения ионов M^{n+} к отрицательно заряженной поверхности РКЭ. Миграционную составляющую тока устраняют, вводя избыток фонового электролита. В итоге предельный ток определяется только диффузией деполяризатора из объема раствора в приэлектродный слой. Поэтому он называется *предельным диффузионным током* (I_d).

Основные характеристики полярографической волны. Полярографическая волна описывается уравнением Гейровского – Ильковича (для обратимых процессов).

$$E = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (22)$$

где E и I – потенциал и ток в любой точке на наклонном/восходящем участке полярографической волны;

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны (потенциал волны на половине ее высоты), В;

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

I_d – предельный диффузионный ток (знак «+» для анодного, «-» для катодного процессов).

Для РКЭ и $t^0 = 25^\circ\text{C}$ уравнение Гейровского – Ильковича:

$$E = E_{1/2} \pm \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (23)$$

Потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В) – потенциал в точке максимального наклона волны (или на половине ее высоты) не зависит от концентрации электроактивного вещества и практически равен стандартному электродному потенциалу соответствующей полуреакции (при условии, что продукт электродной реакции не образует амальгаму со ртутью).

Величина $E_{1/2}$ зависит от состава и концентрации фонового электролита, растворителя, pH, ионной силы раствора, и, прежде всего, от природы деполяризатора, а потому служит качественной характеристикой полярографически активного вещества.

Количественной характеристикой определяемого вещества является величина предельного диффузного тока. Вместо I_d можно использовать пропорциональную ей величину высоту волны (h).

Предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией определяемого вещества в растворе и описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (24)$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$);

m – скорость вытекания ртути (мг/с);

t – время жизни ртутной капли /период капания (с);

C – концентрация (ммоль/л);

I_d – предельный диффузный ток (мкА).

Произведение $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ называют постоянной (константой) капилляра (или параметр капилляра); она зависит от геометрии капилляра и высоты ртутного столба (рис. 15) и отражает влияние характеристик РКЭ на I_d .

Факторы, влияющие на форму полярограммы. На форму полярографической волны влияют:

- остаточный ток;
- присутствие растворенного кислорода;
- полярографические максимумы (максимумы тока).

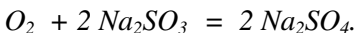
Рассмотрим их более подробно.

Остаточный ток искажает форму полярографической волны, поэтому его, как было сказано выше, желательно устранить. Вклад, вносимый фарадеевской составляющей (I_F), легко свести к нулю, применяя чистые реактивы, растворитель и удаляя кислород. От емкостной составляющей (I_C) в условиях классической полярографии избавиться нельзя, поэтому в измерительных устройствах обычно используют специальные устройства - «компенсаторы емкостного тока».

Растворенный кислород. Кислород воздушной среды способен растворяться в водных системах в количестве, соизмеримом с количеством определяемого вещества. Растворенный кислород восстанавливается на РКЭ с образованием двух волн одинаковой высоты:



Многие вещества восстанавливаются в этом диапазоне потенциалов, поэтому кислород будет мешать их определению. Его удаляют, продувая раствор инертным газом (N_2 , Ar_2 , He_2), или добавляя в щелочных средах кристаллический Na_2SO_3 :



Полярографические максимумы. Полярографические волны часто осложнены максимумами, которые возникают на участке предельного тока. Появление максимумов выражается в увеличении тока сверх предельного диффузионного. Это обусловлено перемешиванием раствора в результате движения поверхности капли. Максимумы искажают полярограмму и затрудняют ее расшифровку. Их можно легко устранить введением в раствор небольших количеств полярографически неактивных поверхностно-активных веществ (желатина, агар-агар, камфара, высшие спирты и т.д.), а также уменьшением движения ртути путем снижения высоты ртутного столба.

Аналитическое применение метода

Многие неорганические и органические соединения полярографически активны. Их полярограммы имеют две четкие характеристики, а именно: $E_{1/2}$ и I_d .

Значение $E_{1/2}$ характеризует природу электроактивного вещества и может быть использовано для идентификации неизвестного вещества. Оно может быть определено

- непосредственно по полярограмме (рис. 16) или
- по графику, построенному в полулогарифмических координатах (рис. 17):

Этот же график позволяет определить и такую важную дополнительную качественную характеристику, как *наклон полярографической волны* ($tg \alpha$), который является источником информации о числе электронов (n), участвующих в электрохимической реакции.

При идентификации вещества полярографируют его раствор в тех же условиях, что и растворы эталонных веществ. Измеряют величины $E_{1/2}$ и сопоставляют данные, полученные для неизвестного вещества, с данными, полученными для эталонных веществ (веществ известного состава).

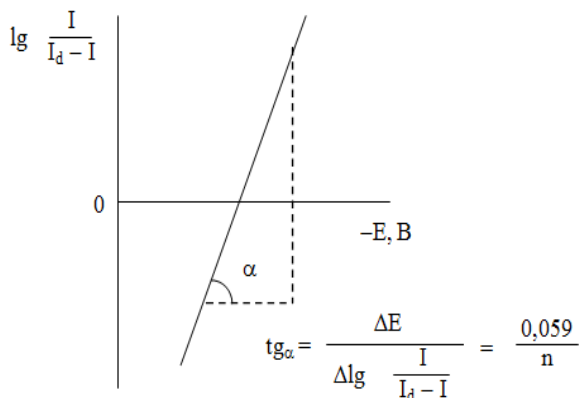


Рисунок 17 –
Графический метод
определения $E_{1/2}$

Совпадение результатов ($E_{1/2}$) позволяет надежно судить о составе исследуемой пробы. Также для идентификации вещества можно использовать табулированные значения $E_{1/2}$, приведенные в справочной литературе.

Полярографический метод позволяет проводить одновременное определение нескольких компонентов (многоэлементный анализ). При наличии нескольких деполяризаторов на полярограмме регистрируется соответствующее число волн. Количество волн, таким образом, дает информацию о количестве компонентов, а значения $E_{1/2}$ - информацию об их природе (рис. 18). При этом следует учитывать, что некоторые вещества способны восстанавливаться в несколько стадий с образованием нескольких волн.

Значение I_d характеризует содержание электроактивного вещества и может быть использовано для количественного определения вещества на основании линейной зависимости I_d от концентрации (уравнение Ильковича).

При проведении количественных определений должны соблюдаться следующие условия:

- используемые стандартные растворы должны иметь состав, максимально приближенный к составу анализируемого раствора;
- условия полярографирования стандартных и анализируемого растворов должны быть одинаковыми.

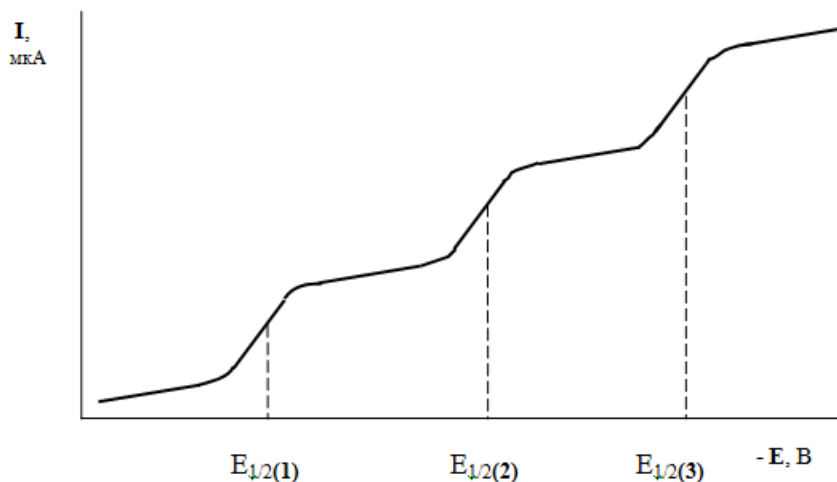


Рисунок 18 – Классическая полярограмма многокомпонентной системы

При соблюдении этих условий зависимость между I_d и содержанием (C), как следует из (24) уравнение Ильковича, упрощается:

$$I_d = K \cdot C. \quad (25)$$

Для оценки концентрации можно использовать любой из описанных ранее методов прямых определений: метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок или расчетный метод с использованием уравнений (24, 25).

Метод стандартов. В методе стандартов снимают две полярограммы: исследуемого и стандартного растворов.

Для одних и тех же условий:

$$\begin{aligned} I_{dX} &= K \cdot C_X; \\ I_{dCT} &= K \cdot C_{CT}, \end{aligned}$$

откуда

$$C_X = C_{CT} \cdot I_{dX} / I_{dCT}. \quad (26)$$

Если вместо I_d использовать h , то уравнение (26) может быть представлено в виде:

$$C_X = C_{CT} \cdot h_X / h_{CT}. \quad (27)$$

Метод градуировочного графика. В методе градуировочного графика регистрируют полярограммы серии стандартных растворов и исследуемого раствора. Затем, по полученным данным для стандартных растворов строят градуировочный график в координатах $I_d - C$ (рис. 19).

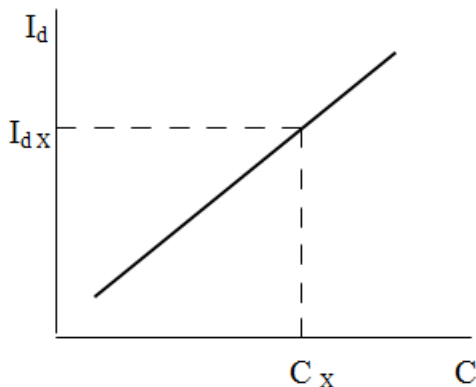


Рисунок 19 –
Градуировочный график

По измеренному значению I_{dX} находят содержание определяемого компонента C_X по градуировочному графику.

Метод добавок обычно применяют для нахождения концентрации определяемого вещества в пробах со сложной или неизвестной основой (матрицей). Он может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $I - f(C)$.

Расчетный вариант метода добавок. Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_X , концентрация которого C_X (неизвестна). На полярограмме измеряют $I_{d(X)}$. Затем в ячейку к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{СТ.}$ стандартного раствора концентрации $C_{СТ.}$. Предпочтительно, чтобы $V_X \gg V_{СТ.}$ и $C_X < C_{СТ.}$. Измеряют на полярограмме $I_{d(X+СТ.)}$.

Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$C_X = \frac{I_{d(X)} \cdot V_{СТ.} \cdot C_{СТ.}}{I_{d(X+СТ.)} \cdot V_{СТ.} + (I_{d(X+СТ.)} - I_{d(X)}) \cdot V_X}.$$

Графический вариант метода добавок. В графическом варианте метода добавок в исследуемый раствор вводят последовательно не одну, а несколько добавок. Полярнографируют пробу анализируемого раствора (C_X) и полученные растворы с добавками ($C_{X+\Delta Ci}$). Измеряют I_d в каждом случае. Затем строят график (рис. 20) в координатах $I_d - \Delta Ci$ (содержание определяемого компонента в добавке), приняв за условный нуль результаты, полученные для исследуемого раствора без добавки ($\Delta C=0$).

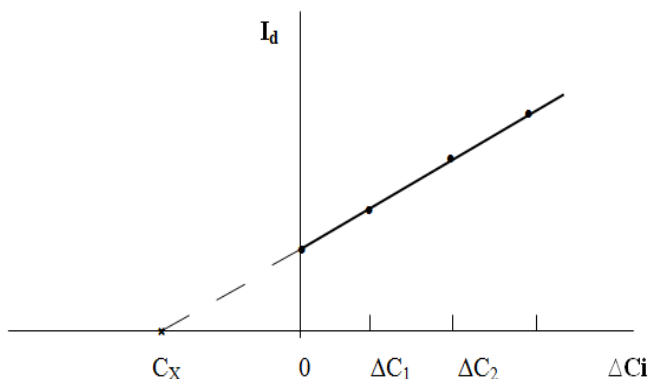


Рисунок 20 –
Метод добавок
(графический
вариант)

Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, величина которого соответствует искомому содержанию (C_X) определяемого компонента.

Расчетный метод. Концентрацию определяемого компонента можно рассчитать с помощью уравнения Ильковича (24). Расчетный метод можно использовать, если известно число электронов (n), участвующих в электродном процессе, и коэффициент диффузии D . Значения последнего для многих веществ можно получить из справочных данных.

Измеряя после полярнографирования исследуемого раствора величину $I_{d(X)}$ и определив экспериментальным способом для данного РКЭ постоянную капилляра ($m^{2/3} \cdot t^{1/6}$), можно рассчитать C_X :

$$C_X = \frac{I_{d(X)}}{607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}.$$

Метрологические характеристики метода

Классическая полярография применима для определения электрохимически активных веществ в диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Предел обнаружения или минимально определяемая концентрация (C_H) метода составляет $n \cdot 10^{-5}$ моль/л и определяется значением остаточного тока или емкостного тока.

Точность полярографического определения концентрации зависит от воспроизводимости величины I_d и погрешности графического способа оценки I_d (по полярограмме). Воспроизводимость метода достаточно высока, благодаря постоянно обновляющейся поверхности РКЭ. При контролируемых условиях погрешность определения концентрации составляет 1 – 5 %.

Разрешающая способность метода определяется разностью потенциалов полуволн $\Delta E_{1/2}$ электроактивных веществ А и В, когда при равных концентрациях их волны не сливаются: $\Delta E_{1/2} = 0,15 - 0,20$ В.

Таким образом, возможности метода классической полярографии ограничены разрешающей способностью ($\Delta E_{1/2}$), пределом обнаружения (C_H), кругом определяемых веществ (способных восстанавливаться на РКЭ) и диапазоном их определяемых содержаний.

Эти ограничения во многом были сняты в результате разработки новых современных вольтамперометрических методов.

Современные разновидности полярографии

Хроновольтамперометрия (осциллографическая полярография)

В отличие от классической полярографии в этом методе поляризующее напряжение подается с очень высокой скоростью: 0,1 – 1 В/с и выше. Благодаря этому полярограмма регистрируется за время жизни одной ртутной капли. При этом, изменив направление развертки напряжения, можно регистрировать не только процесс восстановления, но и процесс окисления вещества (рис. 21).

Ток в пике на осциллополярограмме (I_p) заметно выше, чем на классической полярограмме (I_d). Этим обусловлена более высокая чувствительность: $C_H \approx n \cdot 10^{-6}$ моль/л.

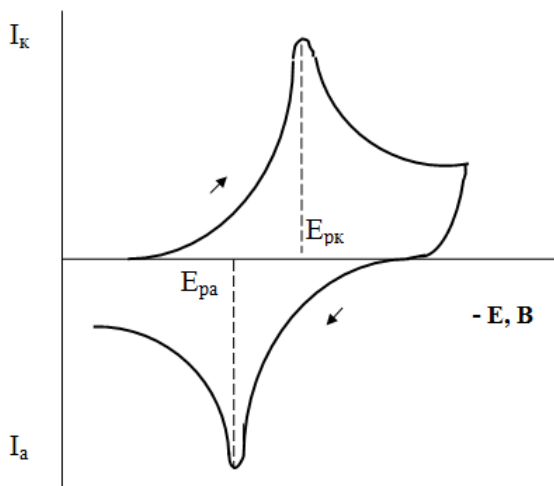


Рисунок 21 –
Циклическая
вольтамперограмма

Ток в пике описывается уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C, \quad (26)$$

где k – постоянная (константа Рэндлса-Шевчика) ($2,69 \cdot 10^5$);

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

A – площадь поверхности электрода (см^2);

D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$);

v – скорость изменения потенциала (В/с);

C – концентрация электроактивного вещества (ммоль/л).

Как следует из уравнения (26), ток в пике является количественной характеристикой. Потенциал в пике (E_p) определяется, прежде всего, природой вещества, поэтому может быть использован для идентификации веществ.

Разрешающая способность метода (ΔE_p) составляет $\approx 0,05 \text{ В}$.

Переменно-токовая полярография

В этом методе линейно меняющееся постоянное поляризующее напряжение подается одновременно с переменным напряжением определенной частоты и амплитуды. В результате через ячейку протекает и постоянный, и переменный ток. График зависимости амплитуды переменного тока от величины линейно меняющегося

постоянного поляризующего напряжения называют переменноточковой полярограммой (рис. 22).

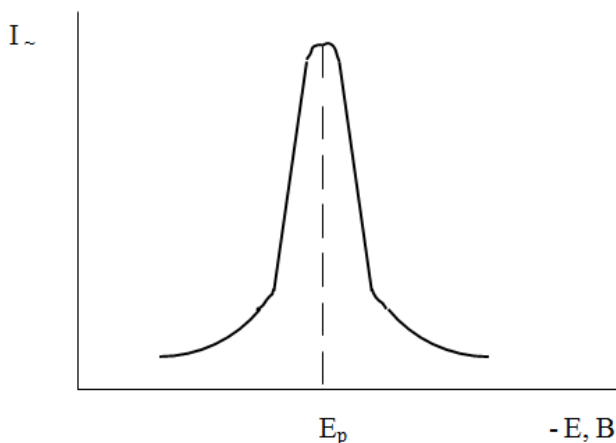


Рисунок 22 –
Переменно-
токовая
полярограмма

Амплитуда переменного тока достигает максимальной величины при потенциале (E_p), соответствующем $E_{1/2}$ на классической полярограмме. Потенциал пика определяется природой вещества и является качественной характеристикой.

Ток в пике (I_p) / или высота пика (h) линейно зависит от концентрации. На этом основаны количественные определения в этом методе:

$$I_p = K \Delta E n^2 D^{1/2} A \omega^{1/2} C, \quad (27)$$

где K – постоянная;

ΔE – амплитуда переменного напряжения (мВ);

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

A – площадь поверхности электрода (см^2);

D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$);

ω – частота;

C – концентрация электроактивного вещества (ммоль/л).

Минимально определяемая концентрация (C_H) метода составляет $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Разрешающая способность метода $\approx 0,05$ В.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия — это электрохимический метод, основанный на изучении вольтамперных кривых (вольтамперограмм), полученных с любым индикаторным микроэлектродом, которым могут служить вращающийся или стационарный платиновый или графитовый микроэлектроды, стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля), пленочные ртутные электроды.

Для изготовления электродов можно использовать и такие углеродные материалы, как пирографит, стеклоуглерод, а также угольную пасту, состоящую из угольного порошка и подходящей связующей органической жидкости, например, силоксана.

Среди методов вольтамперометрии различают прямые, косвенные (амперометрическое титрование) и инверсионные вольтамперометрические методы.

Прямые вольтамперометрические методы. Поскольку платиновый и графитовый электроды пригодны для работы вплоть до потенциалов +1,4 - + 1,6 В, то они с успехом могут быть использованы для изучения процессов окисления на микроэлектроде.

Вольтамперограмма, полученная с использованием твердого стационарного микроэлектрода (платиновый, графитовый и др. электроды), имеет вид, представленный на рис. 23. Спад тока после достижения максимума вызван обеднением приэлектродного слоя, поскольку в отличие от РКЭ поверхность такого электрода в ходе электродной реакции не обновляется.

Для твердого микроэлектрода в отсутствие принудительного перемешивания раствора уравнение концентрационной зависимости принимает вид:

$$I = S \cdot n \cdot F \cdot D \cdot C / \delta, \quad (28)$$

где S — площадь микроэлектрода (см^2);

δ — толщина диффузионного слоя (см).

n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

D — коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$);

F — число Фарадея;

C — концентрация (моль/л).

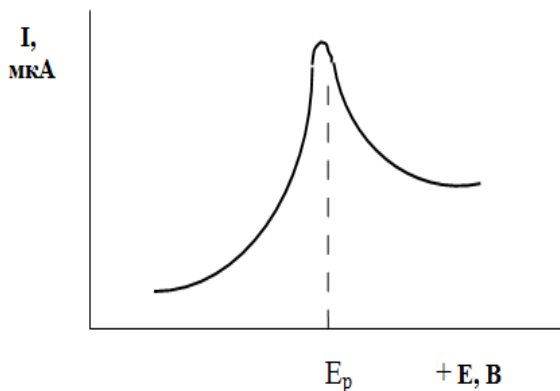
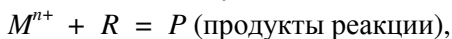
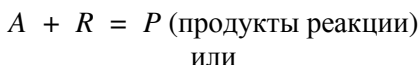


Рисунок 23 -
Вольтамперограмма,
полученная на
стационарном
электроде

Количественные определения можно проводить с использованием любого метода, рассмотренного ранее.

Косвенные вольтамперометрические методы (амперометрическое титрование). Сущность амперометрического титрования сводится к следующему: если на индикаторном электроде установим потенциал, соответствующий площадке предельного диффузионного тока (см. рис. 16, участок *c - d*) электроактивного вещества и в электролизер, где находится электроактивное вещество (A), будем постепенно добавлять титрант (R), реагирующий с ним:



то предельный ток, обусловленный восстановлением электроактивного вещества (A) будет уменьшаться, т.к. концентрация этого вещества по мере протекания химической реакции будет снижаться.

Графическая зависимость изменения величины тока I_d от объема добавленного титранта $V(R)$ представляет собой кривую амперометрического титрования. Поскольку электроактивным может быть определяемое вещество, титрант или образующийся продукт, то кривая амперометрического титрования может иметь различный вид (рис. 24).

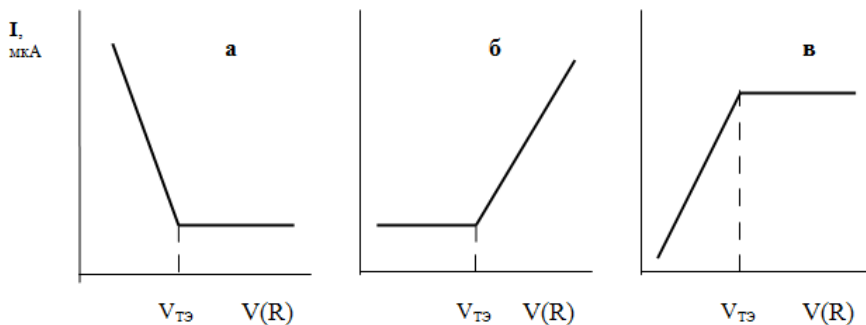


Рисунок 24 – Кривые амперометрического титрования, когда электрохимическую активность проявляет:

а – определяемое вещество (*A*); **б** – титрант (*R*);

в – образующийся продукт (*P*)

В методе амперометрического титрования индикаторными электродами обычно служат вращающийся платиновый или графитовый электроды. Большое число органических реагентов, окисляющихся на этих электродах и пригодных в качестве титрантов, позволяет проводить селективное определение многих элементов. Ртутный капаящий электрод применяется в амперометрическом титровании реже (обычно, когда проводят титрование по току восстановления определяемого иона металла). Селективность таких определений, как правило, невысока.

Достоинствами метода являются:

- экспрессность и простота (для измерения I в процессе титрования требуется гораздо меньше времени, чем на регистрацию вольтамперограмм и построение градуировочного графика в методе прямой вольтамперометрии; обычно не требуется и удаление O_2 , что тоже сокращает определения);

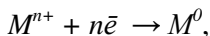
- не нужна дорогостоящая аппаратура (только миллиамперметр, делитель напряжения и источник постоянного напряжения);

- метод более универсален, чем прямая вольтамперометрия, т.к. определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным.

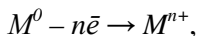
Инверсионные вольтамперометрические методы

Основным отличием инверсионной вольтамперометрии является наличие в ней двух стадий электрохимического процесса, включающих:

1) предварительное накопление или концентрирование определяемого вещества на электроде с помощью электролиза при контролируемом потенциале (потенциале предельного тока E_{Δ}), например:



2) электрохимическое растворение выделенного вещества с электрода:

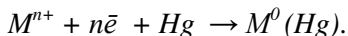


сопровождающееся регистрацией зависимости тока растворения от потенциала (рис. 25, кривая а).

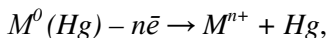
Метод может быть использован для идентификации веществ и для их количественных определений, поскольку E_p зависит от природы вещества, а высота / площадь пика (I_p) пропорциональна концентрации (при заданном времени электролиза t_{Δ}) $I_p = K \cdot C$. Предварительное электролитическое накопление используют для понижения предела обнаружения / повышения чувствительности (до 10^{-10} М) метода. Это позволяет проводить определение следовых количеств веществ. Повышение чувствительности связано с увеличением величины сигнала. Величина тока растворения определяется, прежде всего, концентрацией вещества на поверхности / или в объеме (например, Hg -капли) микроэлектрода (значение концентрации достигает очень высоких значений благодаря чрезвычайно малым размерам Hg -капли или поверхности микроэлектрода).

Анодная инверсионная вольтамперометрия используется в основном для определения металлов, способных образовывать амальгамы (например, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} и др.).

1) На стадии катодного предэлектролиза протекает реакция:



2) При анодной развертке потенциала протекает процесс электроокисления:



и на вольтамперограмме наблюдаются анодные пики (рис. 25).

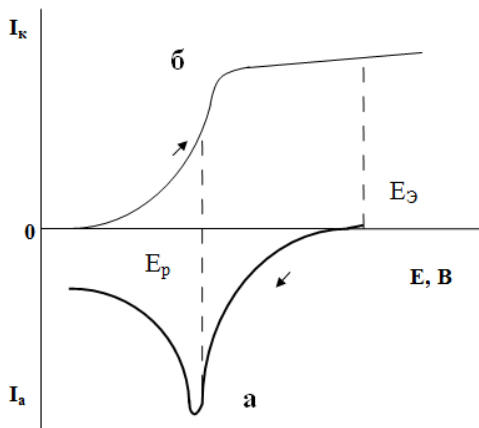
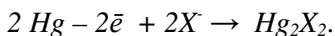


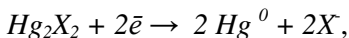
Рисунок 25 –
Инверсионная (а) и
постояннотоковая (б)
вольтамперограммы

Катодная инверсионная вольтамперометрия применяется для определения веществ, образующих на поверхности электрода нерастворимые продукты окисления – оксиды, соли ртути (I) и проч.; прежде всего, это металлы, образующие при электроокислении нерастворимые оксиды, галогениды, сульфаты, сульфиды, оксалаты, цианиды, роданиды и меркаптаны и соответствующие анионы.

При этом на стадии анодного предэлектролиза на поверхности электрода протекает реакция и осаждается малорастворимое соединение, например:



При катодной развертке потенциала протекает процесс электровосстановления:



и на вольтамперограмме наблюдаются катодные пики анионов.

Представляет интерес еще одна разновидность инверсионной вольтамперометрии – *адсорбционная инверсионная вольтамперометрия*. Метод применяют для определения многих органических и неорганических веществ, которые не могут быть выделены электролитически, но способны адсорбироваться на электроде при определенном потенциале. Регистрация

вольтамперограммы полученного продукта позволяет проводить определение вплоть до 10^{-11} моль/л.

Электрохимическая реакционная способность веществ

Аналитические возможности вольтамперометрического метода очень широки. Метод пригоден для определения электрохимически активных органических и неорганических веществ. Условием электрохимической активности является способность принимать или отдавать электроны в рабочем диапазоне потенциалов. Следует заметить, что процесс электровосстановления или электроокисления органических соединений протекает значительно сложнее, чем неорганических.

Неорганические вещества. На микроэлектроде (РКЭ и др.) легко восстанавливаются или окисляются ионы *Cu, Cd, Sn, Pb, Mn, Ni, Co* и др. металлов, расположенных в ряду напряжений до водорода (на РКЭ не определяются *Ag* и *Au*).

Органические вещества. Электроактивность органических соединений обусловлена наличием одной или нескольких функциональных групп, способных окисляться или восстанавливаться на электроде. На твердых электродах (графитовом, платиновом и проч.) способны окисляться многие органические соединения. Электроактивными являются соединения с функциональными группами *-OH, -O-, -S-, -NH₂* и др. (например, спирты, фенолы и их производные, аминокислоты, ЭДТА, аскорбиновая кислота, 8-меркаптохинолин и т.д.).

На ртутном электроде способны восстанавливаться такие органические соединения, как:

- конденсированные ароматические соединения (нафталин, антрацен, фенантрен и др.);
- соединения с кратными связями $-C\equiv C-$, $>C=C<$ (активированными или сопряженными с другими кратными связями);
- карбонильные соединения (альдегиды – кетоны – карбоновые кислоты, расположенные в порядке затруднения их восстановления);
- нитро- ($-NO_2$), нитрозо- ($-NO$), азометиновые ($>C=N-$), азо- ($-N=N-$), азокси- ($-N=N-$) соединения;



- соединения со связями *C-Hal*.

При анализе органических соединений встречаются определенные затруднения, связанные с тем, что сравнительно небольшая часть ($\approx 10\%$) органических соединений электрохимически активна. Однако использование предварительных химических реакций (*дериватизация*) позволяет расширить этот круг. Дериватизация – это получение производных анализируемого вещества, обладающих иными (лучшими с точки зрения используемого аналитического метода) аналитическими свойствами. Многие органические вещества легко бромруются, нитруются, алкилируются.

Метод вольамперометрии пригоден для определения многих органических соединений в весьма сложных объектах, например, органических веществ различных классов, таких как высокомолекулярные соединения, поверхностно-активные вещества, фармацевтические препараты и т.д.

Вольамперометрические методы внедрены в практику контрольно-аналитических лабораторий для анализа полупродуктов синтеза и готовой продукции, а также используется при контроле производства лекарственных препаратов (в медицинской и фармацевтической практике) и включен в фармакопеи России и других стран.

1.4 Метод кулонометрии

Кулонометрический метод основан на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическое выделение (электроокисление или электровосстановление) определенного количества вещества.

В основе метода лежит действие *законов электролиза Фарадея*: для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея (F):

$$F = \frac{Q}{n(\frac{1}{z} X)} = \frac{Q \cdot M(\frac{1}{z} X)}{m(X)} = \frac{Q \cdot M(X)}{m(X) \cdot z}, \quad (29)$$

где $M(X)$ – молярная масса вещества X ;

$n(\frac{1}{z} X)$ – количество молей эквивалентов вещества X ;

z – число электронов, участвующих в электродной реакции;

Q – количество электричества, необходимое для выделения на электроде $m(X)$ граммов вещества с молярной массой эквивалента

$M(\frac{1}{z} X)$, Кл (кулон) или Ф (фарадей).

Кулон – количество электричества, переносимое за одну секунду при постоянном токе в 1 А (1 Кл = 1 А·с).

Фарадей – количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль-эквивалента вещества (1 Ф равен 96487 Кл или $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов).

По методике выполнения кулонометрических определений различают прямую и косвенную кулонометрию.

Прямая кулонометрия основана на измерении количества электричества, необходимого для количественного электроокисления или электровосстановления определяемого вещества.

Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование) основана на применении электролитически генерированных титрантов.

Прямая кулонометрия

При проведении кулонометрических определений процесс электролиза можно проводить при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*) или при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*).

Гальваностатическая кулонометрия. Если электролиз проводят при постоянной силе тока, то количество электричества (Q) за время электролиза (t) при постоянном токе (I) равно:

$$Q = I \cdot t. \quad (30)$$

Поэтому кулонометрическое определение сводится к измерению времени электролиза. Например, метод используют при контроле толщины металлических покрытий каких-либо изделий. Рабочим электродом при этом служит изучаемый образец. Как только весь металл будет удален с электрода в результате его электрохимического растворения: $X^0 - z\bar{e} \rightarrow X^{Z+}$, произойдет скачок потенциала.

Массу определяемого металла находят, измерив время (t) до скачка потенциала:

$$m(X) = \frac{I \cdot t \cdot M \left(\frac{1}{z} X \right)}{F}.$$

Потенциостатическая кулонометрия. В этом случае проводят электролиз при постоянном потенциале, соответствующем участку предельного тока электрохимически активного вещества. При этом ток будет меняться во времени по экспоненциальному закону (рис. 26):

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k t}, \quad (31)$$

где I_t – сила тока в момент времени t ;

I_0 – сила тока в начальный момент электролиза;

k – коэффициент, зависящий от условий электролиза.

Общее количество электричества (Q), необходимое для электрохимического превращения вещества, определяется интегрированием:

$$Q = \int_0^{\infty} I \cdot dt. \quad (32)$$

На практике для этого используют измерение площади под кривой (точность таких измерений невысока), электронные интеграторы тока или химические интеграторы тока (кулонометры).

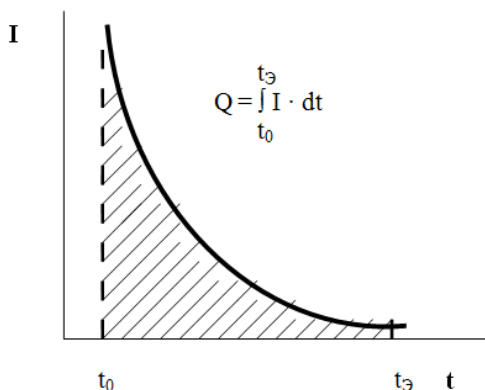


Рисунок 26 –
Зависимость ток – время
в потенциостатической
кулонометрии

Кулонометр представляет собой электролитическую ячейку, в которой со 100%-ым выходом по току протекает электрохимическая

реакция известной стехиометрии (стандартная ячейка). Его включают последовательно с кулонометрической ячейкой, содержащей определяемое вещество (исследуемая ячейка). За время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества $Q_{ст.} = Q_{иссл.} = Q$. Далее измеряют массу образовавшегося в кулонометре вещества ($m_{ст.}$) и рассчитывают Q по формуле (29). Зная Q , определяют количество определяемого вещества в кулонометрической ячейке ($m_{иссл.}$) по той же формуле.

Для обработки результатов можно использовать и расчетный способ. Из формул (31) и (32) получают:

$$Q = \frac{I_0}{k} \quad \text{или} \quad Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot k'}. \quad (33)$$

С целью определения количества электричества (Q), прошедшего через электрохимическую ячейку за время электролиза необходимо найти значения I_0 и k' . При логарифмировании выражения (31), получим уравнение:

$$\lg I_t = \lg I_0 - k' \cdot t,$$

которое в графическом виде в координатах $\lg I_t$ от t представляет собой прямую линию (рис. 27).

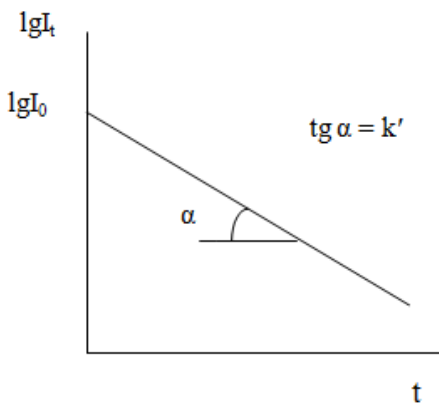


Рисунок 27 – График зависимости $\lg I_t$ от t

По графику определяют I_0 и k' , рассчитывают Q по формуле (33) и по формуле Фарадея (29) находят содержание определяемого вещества — $m(X)$.

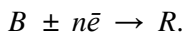
Прямая кулонометрия является высокочувствительным и точным методом, позволяющим определять до 10^{-9} г вещества. Погрешность определения составляет 0,05 – 0,01%. Преимуществами метода

является то, что он не требует применения эталонов и легко поддается автоматизации.

Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование)

Кулонометрическое титрование проводят при постоянной силе тока. Поэтому количество электричества рассчитывают по формуле (30).

В процессе титрования определяемое вещество (X) реагирует с титрантом (R), образующимся в результате электрохимической реакции на электроде из реагента B :



В качестве реагента B могут быть использованы:

- растворитель, например, H_2O как источник H^+ и OH^- -ионов и др. растворители: $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2$;

- вспомогательный реагент, например, KI : $2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2$;

- материал генераторного электрода, например, Ag , Cu , Cr и др.:
 $Ag - \bar{e} \rightarrow Ag^+$.

Такие титранты называют электрогенерированными кулонометрическими титрантами, а электроды – генераторными. Титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования. Он тут же вступает в реакцию с определяемым веществом: $X + R \rightarrow P$. При этом для обеспечения 100%-го выхода по току вспомогательный реагент B вводят в избытке. В этом случае R будет генерироваться в количестве, эквивалентном определяемому веществу X . Измеряют силу тока (I) при генерации титранта и время достижения конца титрования (t). Затем определяют количество электричества (Q), затраченное на генерацию. Далее рассчитывают содержание определяемого вещества по формуле (29).

На рис. 28 приведена схема установки для кулонометрического титрования.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны как индикаторные, так и инструментальные методы (pH -метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Кулонометрию применяют в технологических процессах для решения важных проблем, в частности, в области определения влажности веществ и материалов (гигрометрия).

Достоинством кулонометрического титрования являются простота измерений и надежность результатов.

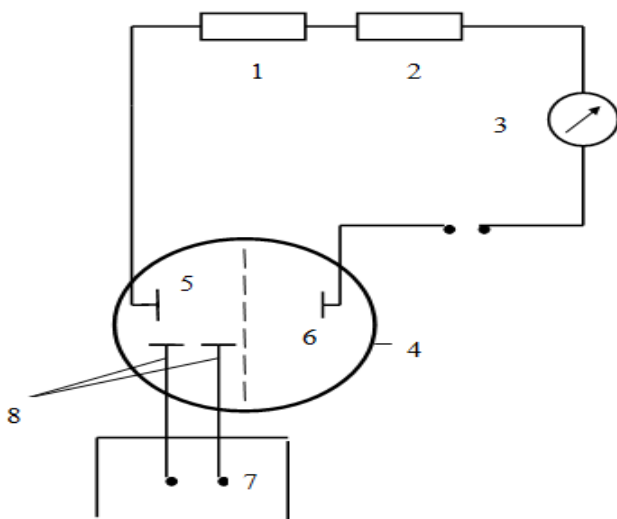


Рисунок 28 – Схема установки для кулонометрического титрования

1 – источник постоянного тока; 2 – высокоомное сопротивление; 3 – миллиамперметр; 4 – электролизер; 5 – генераторный электрод; 6 – вспомогательный электрод; 7 – индикационный блок; 8 – индикаторные электроды (рабочий и вспомогательный электроды помещены в разные отделения, чтобы предотвратить смешивание электролитов; их разделяют мембраной - диском из спеченного стекла)

По сравнению с другими видами титрования преимуществом метода является отсутствие проблем с приготовлением, стандартизацией и хранением титранта, который получают электрохимически непосредственно в растворе определяемого вещества. Благодаря этому в качестве титрантов можно применять растворы химически нестабильных веществ (например, Br_2) и исключается разбавление раствора определяемого вещества.

1.5 Метод кондуктометрии

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности растворов электролитов.

Электрическая проводимость раствора электролита является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. Электропроводность

раствора обратно пропорциональна его сопротивлению, она измеряется в сименсах (См), причем $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Электропроводящие свойства растворов можно охарактеризовать удельной электропроводностью - χ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и эквивалентной электропроводностью - λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Удельная электропроводность (χ) – электропроводность 1 см^3 раствора, помещенного между электродами площадью 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см .

Эквивалентная электропроводность (λ) – электропроводность раствора, содержащего 1 моль эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см .

Удельная и эквивалентная электропроводность электролита связаны соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / C, \quad (34)$$

где C – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л).

Молярная концентрация эквивалента вещества вычисляется по формуле:

$$C = z \cdot n \cdot C_M,$$

где z – заряд иона;

n – стехиометрический коэффициент иона в формуле вещества;

C_M – молярная концентрация вещества, моль/л.

Величина электропроводности зависит от концентрации ионов, их природы, заряда иона, температуры раствора, его вязкости и др.

Концентрационная зависимость электропроводности носит сложный характер (рис. 29). Линейная зависимость χ от концентрации растворенного вещества наблюдается только для разбавленных растворов электролитов (рис. 29, область 1). В данной области измерений кондуктометрический метод обладает высокой чувствительностью, о чем свидетельствует большое значение крутизны (S): $C_{\min} \approx 10^{-7}$ моль/л. В концентрированных растворах характер зависимости меняется (рис. 29, область 2).

В концентрированных растворах электролитов зависимость электропроводности от концентрации следует из закона Кольрауша, который математически можно представить в виде уравнения:

$$\lambda = \lambda_0 - S \cdot \sqrt{C}, \quad (35)$$

где S – угловой коэффициент, зависящий от температуры, вязкости раствора, диэлектрической проницаемости растворителя;

λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении (значения λ_0 для многих ионов приведены в справочниках при 25°C)

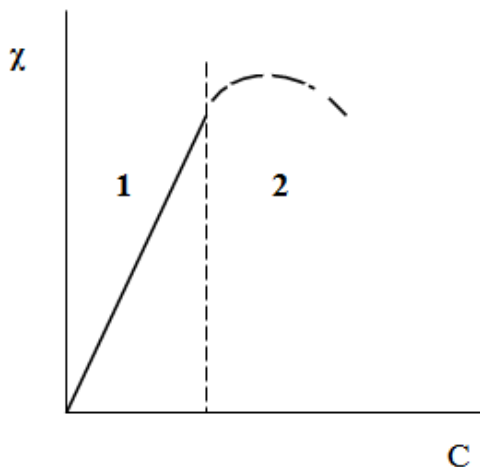


Рисунок 29 –
Зависимость χ от
концентрации

Эквивалентная электропроводность (λ) уменьшается с повышением концентрации раствора (C), т.к. вследствие межйонных взаимодействий уменьшается скорость движения ионов (рис. 30).

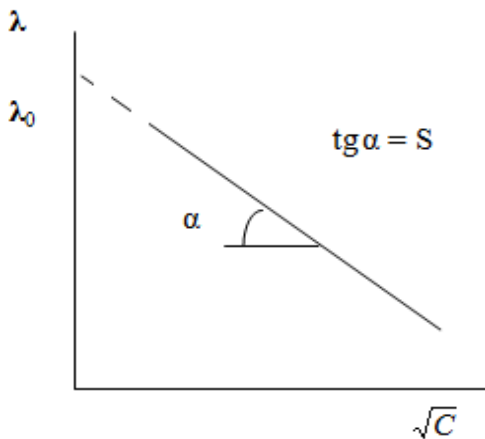


Рисунок 30 –
Зависимость λ от \sqrt{C}

Для измерения электропроводности раствора используют электрохимическую ячейку, состоящую из двух платиновых электродов, впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают исследуемый раствор. Измерения проводят с помощью приборов, принципиальная схема которых включает *мост Уитстона* (см. рис. 35).

По методике выполнения кондуктометрических определений различают прямую и косвенную кондуктометрию.

Прямая кондуктометрия применяется сравнительно редко, поскольку регистрируемый сигнал не избирателен вследствие того, что измеряемое значение электропроводности является величиной аддитивной (определяется вкладом всех ионов, присутствующих в растворе).

Большее распространение получил косвенный метод - метод *кондуктометрического титрования*. Селективность кондуктометрии повышается благодаря использованию селективного реагента в качестве титранта. В процессе титрования фиксируют изменение электропроводности раствора как функцию количества добавленного титранта (рис. 31). Кривая кондуктометрического титрования представляет собой совокупность линейных участков, пересекающихся в точке эквивалентности (ТЭ). Таким образом, точку эквивалентности находят по пересечению прямых, проведенных через линейные участки кривой титрования.

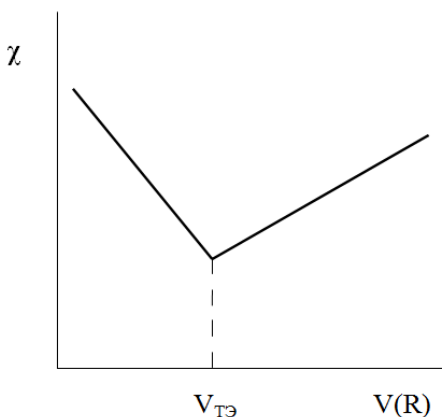


Рисунок 31 – Пример кривой кондуктометрического титрования

Основные преимущества метода кондуктометрического титрования перед классическим и потенциометрическим титрованием:

- возможность проводить измерения с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах (погрешность определения для $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов не превышает 2%);
- возможность титрования окрашенных и мутных растворов;
- возможность построения кривой титрования при небольшом числе измерений, что сокращает время анализа.

Кондуктометрический метод применяют для контроля качества вод различного происхождения и назначения и технологических растворов. Современные установки для очистки воды снабжаются кондуктометрическими датчиками для измерения χ , значение которой служит характеристикой содержания в воде ионизированных растворенных веществ. Метод используется при контроле *влажности* материалов ввиду высокой степени зависимости удельного электрического сопротивления материала от влажности среды. Принцип измерения электропроводности заложен в детекторах в хроматографии, в частности, ионной хроматографии.

Вопросы для самоподготовки к разделу 1

1. Дайте классификацию электрохимических методов анализа.
2. На чем основан потенциометрический метод анализа?
3. Расскажите об индикаторных электродах, дайте их классификацию.
4. Опишите классификацию ионселективных электродов.
5. Какие индикаторные электроды используются в кислотно-основном, окислительно-восстановительном титровании?
6. Какие требования предъявляются к электродам сравнения?
7. Перечислите известные Вам электроды сравнения, приведите схемы полуэлементов и соответствующие значения потенциалов.
8. Охарактеризуйте методы прямых потенциометрических измерений и потенциометрического титрования. Укажите их достоинства и недостатки.
9. Расскажите о способах установления точки эквивалентности в потенциометрическом титровании.
10. Какие электрохимические процессы лежат в основе вольтамперометрических методов анализа?
11. Какие требования предъявляются к электродам в вольтамперометрических методах анализа?
12. Укажите достоинства и недостатки ртутного капаящего электрода.
13. Объясните форму вольтамперной кривой.

14. Какие параметры вольтамперной кривой характеризуют природу деполаризатора, его концентрацию?
15. Каким уравнением описывается полярографическая волна?
16. Каким уравнением связаны предельный диффузионный ток и концентрация деполаризатора?
17. Какую роль в вольтамперометрических измерениях играет фоновый электролит? Как его выбирают?
18. Опишите способы выполнения количественного полярографического анализа.
19. Чем различаются методы классической полярографии, вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, переменного-токовой и инверсионной вольтамперометрии?
19. В чем состоит сущность амперометрического титрования? Какую форму и почему имеет кривая амперометрического титрования ионов свинца (II) раствором сульфата натрия?
20. Изложите сущность метода кулонометрии. Приведите законы, лежащие в его основе.
21. Охарактеризуйте методы кулонометрического титрования. Приведите схему установки для кулонометрического титрования.
22. Расскажите об аналитическом применении метода кулонометрии. Укажите достоинства и недостатки метода.
23. Изложите сущность метода кондуктометрии.
24. Какими показателями характеризуются электропроводящие свойства растворов.
25. Опишите характер взаимосвязи электропроводности раствора с концентрацией вещества в нем.
26. В чем состоит сущность прямых и косвенных методов кондуктометрии?
27. Опишите метод кондуктометрического титрования, получаемые зависимости и способы обработки результатов.
28. Приведите примеры кривых кондуктометрического титрования и поясните их форму.
29. Расскажите об аналитических возможностях метода кондуктометрии.

2 Оптические методы

2.1 Теоретические основы оптических методов

Оптические методы основаны на использовании явлений, возникающих при взаимодействии анализируемого объекта с электромагнитным или корпускулярным излучением. При этом под понятием «оптические» методы понимают методы, подчиняющиеся законам оптики.

Виды взаимодействий и сопровождающие их явления

Неупругие взаимодействия. При неупругих взаимодействиях между излучением и частицами образца происходит обмен энергиями. Эти взаимодействия сопровождаются соответствующими явлениями (поглощением, испусканием, реизлучением), которые лежат в основе ряда методов контроля состава и свойств веществ и материалов.

Пусть поток излучения с определенной частотой/длиной волны пропускают через образец (рис. 32).

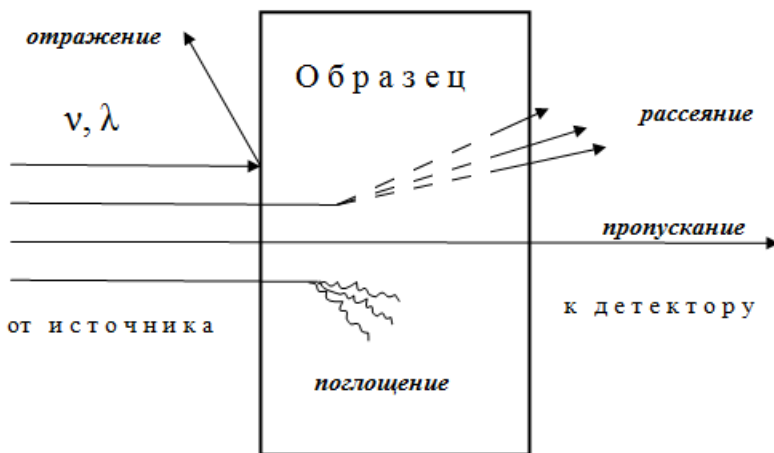


Рисунок 32 – Явления, протекающие при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением

Квантовая теория утверждает, что внутренняя энергия молекул, атомов и ионов квантована. Иными словами, она может принимать только определенные дискретные значения, соответствующие разным состояниям. Самый низкий уровень энергии называют «основным (нормальным) состоянием» (его энергия по договоренности

принимается равной 0), а более высокие – «возбужденными состояниями». Если веществу сообщить достаточную энергию, то оно переходит в возбужденное состояние с увеличением запаса энергии, пребывает в нем какое-то время ($10^{-7} - 10^{-9}$ с), после чего возвращается в исходное состояние. Каждому возможному переходу между уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризующаяся определенной частотой (ν) и длиной волны (λ) перехода.

Полная (квантованная) энергия молекулы представляется как сумма электронной (E_e), колебательной (E_v) и вращательной (E_r) энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (36)$$

Соотношение вкладов энергий составляет: $E_e : E_v : E_r = 10^3 : 10^2 : 1$. Причем, каждая из трех форм энергии квантуется (меняется) дискретно. Таким образом, молекула имеет набор дискретных энергетических состояний (энергетических уровней).

Пример схемы энергетических уровней в молекуле и атоме приведен на рис. 33: каждому электронному уровню нормального (основного) (E_0) и возбужденного (E_I) состояний в молекуле соответствует серия колебательных ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ и т.д.), а каждому колебательному – серия вращательных (r_0, r_1, r_2, r_3 и т.д.) уровней (на схеме последние отсутствуют из-за ограничений в разрешающей способности рисунка). Энергетические переходы между различными состояниями сопровождаются выделением или поглощением энергии. На схеме стрелками изображены возможные энергетические переходы: поглощение квантов (абсорбция) обозначено прямыми стрелками, направленными вверх; процесс испускания (эмиссия) обозначен стрелками, идущими вниз; волнистыми стрелками изображены безызлучательные процессы.

Если образец содержит какие-либо молекулы, атомы или ионы, для которых разность энергий в возбужденном (E_I) и основном (E_0) состояниях в точности совпадает с энергией фотона потока (ΔE), то энергия потока будет поглощаться и соответствии с уравнением (закон Планка):

$$\Delta E = E_I - E_0 = h \cdot \nu. \quad (37)$$

При этом молекула, атом или ион, поглощая энергию, переходит на более высокий энергетический уровень (рис. 33, I и II). При

возвращении в основное состояние частица отдает избыточную энергию в виде тепла.

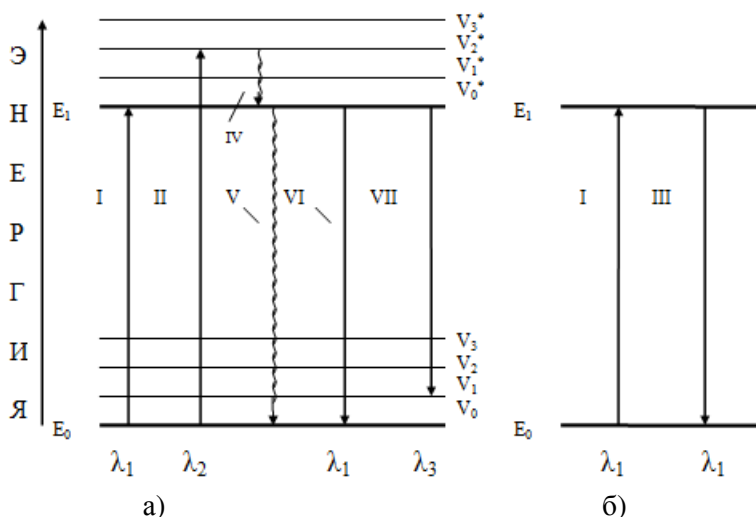


Рисунок 33 – Схема энергетических уровней и переходов:
а) – в молекулах, б) – в атомах

прямыми стрелками изображены энергетические переходы, волнистыми – безызлучательные процессы;

E_0 – электронный уровень нормального (основного) состояния молекулы/атома;

E_1 – электронный уровень возбужденного состояния молекулы/атома;

v_0, v_1, v_2, v_3 и т.д. – колебательные подуровни основного состояния;

$v_0^*, v_1^*, v_2^*, v_3^*$ и т.д. – колебательные подуровни возбужденного состояния

Поглощение (абсорбция). Метод, в основе которого лежит явление поглощения электромагнитного излучения частицами вещества, называется *абсорбционной спектроскопией*.

Испускание (эмиссия). Если образец содержит какой-то вид частиц (молекул, атомов, ионов), которые способны переходить в возбужденное состояние, поглощая тепло или какой-либо другой вид энергии, не являющийся электромагнитным, то возвращение их в основное состояние (или на более низкий возбужденный уровень) может сопровождаться испусканием электромагнитного излучения (рис. 33, VI и VII или III). На измерении энергии испускаемого излучения основана *эмиссионная спектроскопия*.

Реизлучение (люминесценция). Люминесценция возникает после поглощения образцом энергии возбуждения. По характеру возбуждения различают: хемилюминесценцию (возбуждение при химических реакциях); радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией); электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем); фотолюминесценцию (возбуждение электромагнитным излучением, чаще всего – УФ-излучением) и др. виды. В случае фотолюминесценции частица образца, поглощая энергию потока электромагнитного излучения, сначала переходит в возбужденное состояние (рис. 33, II). Далее при возвращении молекулы через самый низкий колебательный уровень возбужденного состояния (рис. 33, волнистая стрелка IV) до любого из колебательных уровней основного состояния (тот же рис. VI и VII) происходит процесс люминесценции. Кратковременную люминесценцию, затухающую сразу после прекращения ее возбуждения, называют *флуоресценцией*. Длительную люминесценцию, продолжающуюся некоторое время после возбуждения, называют *фосфоресценцией*.

Поскольку *эмиссионная* и *флуоресцентная* спектроскопия основаны на измерении энергии испускаемого излучения, их часто объединяют.

Упругие взаимодействия. При *упругих взаимодействиях* происходит лишь изменение направления распространения электромагнитных волн или энергетически эквивалентных им частиц. При этом их энергия остается неизменной.

Упругие взаимодействия проявляются в таких явлениях, как рассеяние, отражение, преломление, дифракция и др., которые лежат в основе ряда методов контроля состава и свойств веществ и материалов.

Рассеяние. Рассеяние излучения – преобразование излучения веществом, сопровождающееся изменением направления его распространения (рис. 32). Рассеяние зависит от длины волны излучения, размера и формы рассеивающих частиц.

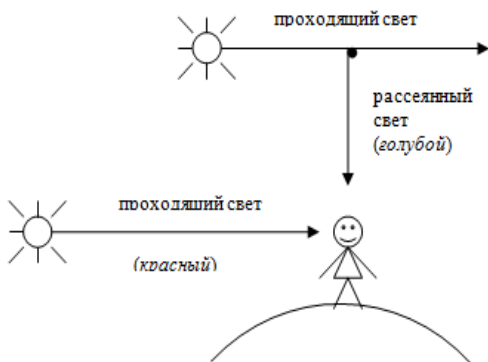
Зависимость интенсивности рассеянного излучения (I_p) от длины волны имеет вид:

$$I_p \sim 1 / \lambda^4,$$

т.е. чем меньше длина волны, тем лучше рассеиваются лучи и наоборот.

Например, мельчайшие частицы атмосферы (влага, пыль и т.п.) рассеивают свет.

Учитывая характер зависимости I_p от λ , в рассеянном свете будет преобладать синий цвет (более коротковолновый), а в проходящем свете – красный цвет. Вследствие рассеяния молекулярными частицами атмосферы мы видим голубой цвет неба и красный цвет заката.



Отражение. Отражением называется эффект возвращения световой волны при ее падении на границу раздела двух сред обратно в первую среду (рис. 32 и 34).

Преломление. Это явление, связанное с изменением направления распространения излучения, происходящее в результате изменения скорости света при переходе из одной среды в другую (рис. 34).

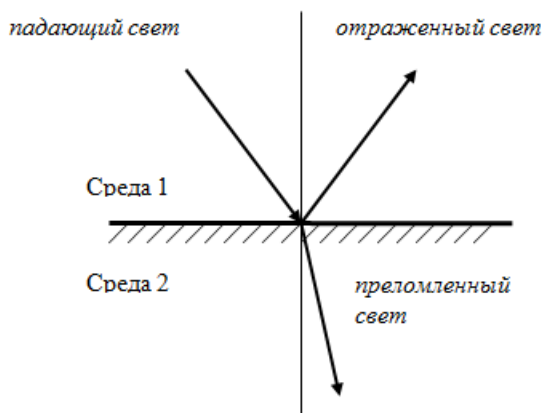


Рисунок 34 – Явления отражения и преломления, возникающие при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением

Чем больше различие скоростей света в двух средах, тем сильнее преломление на границе между ними. Для характеристики преломляющей силы вещества используют величину, называемую показателем преломления n .

Дифракция. В самом общем смысле, дифракция характеризует отклонение при распространении электромагнитных и проч. волн от законов геометрической оптики. Например, благодаря дифракции звуковой волны можно услышать звук за углом дома.

Спектроскопические методы основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Эти взаимодействия сопровождаются различными энергетическими переходами: электронными, колебательными, вращательными, а также переходами, связанными с изменением направления магнитного момента электронов или ядер и проч.

Поскольку электромагнитное излучение имеет двойную природу – волновую и корпускулярную, для его описания используют волновые и квантовые характеристики. Волновые характеристики: частота колебаний (ν , Гц), длина волны (λ , м, см, мм, нм), волновое число ($\bar{\nu}$, см⁻¹). Квантовой характеристикой является энергия квантов (E).

Связь между волновыми и квантовыми характеристиками выражается уравнением:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \quad (38)$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $3,336 \cdot 10^{-11}$ с/см),

c – скорость распространения света в вакууме ($c = 299792458$ м/с $\approx 3 \cdot 10^8$ м/с).

Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн, по частотам переходов или по энергиям, представляет собой электромагнитный спектр. Он охватывает очень широкую область: $\sim 10^5 \div 10^{21}$ Гц или $\sim 1 \text{ \AA}^* \div 10$ м. В таблице 1 представлены спектральные области и соответствующие им типы внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий.

На схеме (рис. 35) приведен электромагнитный спектр и некоторые соответствующие им спектроскопические методы анализа.

* - $1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$

Таблица 1 – Спектральные области и соответствующие им типы внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий

№	Спектральная область		Диапазон ν, λ	Процессы, обуславливающие явления, происходящие в данной области
1	Область радиоволн (радиочастотная)		0,6 – 10 м	Изменение энергии ядерных спинов в магнитном поле
			~ 3 мм	Изменение энергии неспаренных электронов в магнитном поле
2	Микроволновая область		$1 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^8$ Гц 300 мкм ÷ 60 см	Изменение энергии вращения атомов, групп атомов, молекул
3	ИК-область		$3,75 \cdot 10^{14} \div 3 \cdot 10^{12}$ Гц 0,8 ÷ 100 мкм	Изменение энергии колебания атомов (групп атомов) в молекулах
4	Видимая область		$7,5 \cdot 10^{14} \div 3,75 \cdot 10^{14}$ Гц 400 ÷ 760 нм	Изменение энергии внешних (валентных) электронов
5	УФ-об.	ближняя УФ-область	$1,5 \cdot 10^{15} \div 7,5 \cdot 10^{14}$ Гц 200 ÷ 400 нм	Изменение энергии внешних (валентных) электронов
		дальняя (вакуумная) УФ-область	$1 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{15}$ Гц 30 ÷ 200 нм	
6	Область рентгеновского, электронного, ионного и нейтронного излучения		$1 \cdot 10^{20} \div 1 \cdot 10^{16}$ Гц 0,003 ÷ 30 нм	Изменение энергии внутренних электронов
7	Область гамма(γ)-излучения		$> 1 \cdot 10^{20}$ Гц $< 1 \text{ \AA}$	Изменение энергии ядер (ядерные переходы)

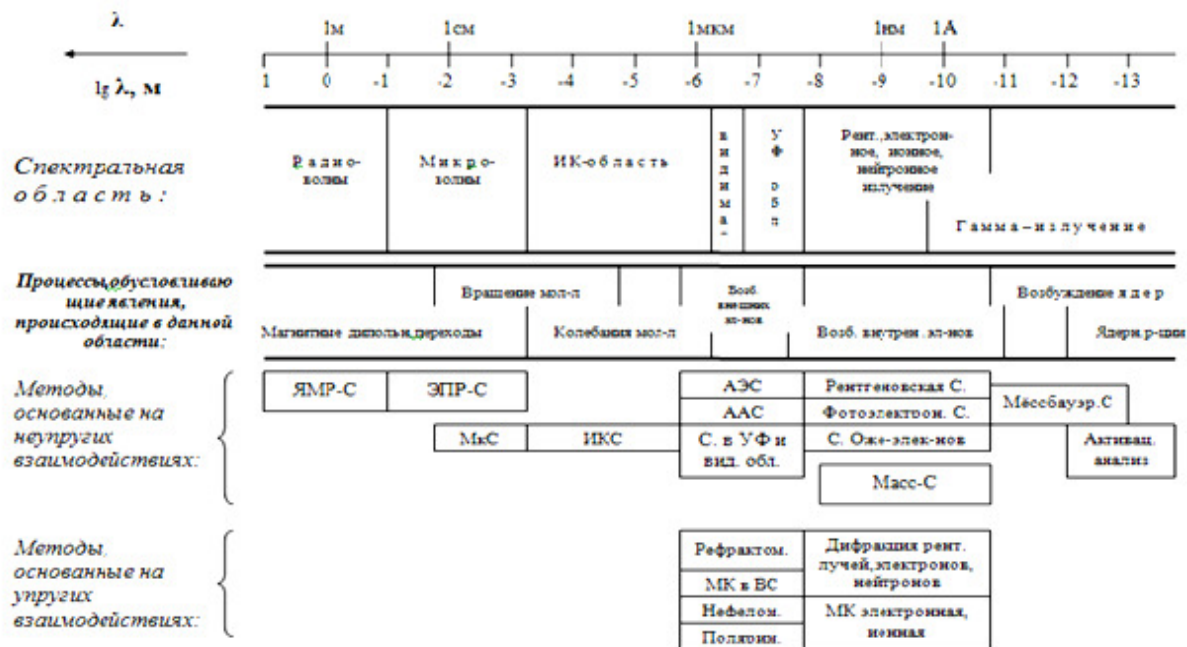


Рисунок 5.35 – Электромагнитный спектр и спектроскопические методы анализа

Примечание: на схеме (рис. 4.01) приведены следующие сокращения: ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; Активационный анализ – активационный анализ; АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия; Дифракция рент. лучей, электронов, нейтронов – дифрактометрия рентгеновских лучей, электронов, нейтронов; ИКС – ИК- спектроскопия; Мёссбауэр.С – Мёссбауэровская спектроскопия; МК в ВС – микроскопия в видимом свете; МКС – микроволновая спектроскопия; МК электронная, ионная – электронная и ионная микроскопия; Нефелом. – Нефелометрия; Поляризм. – поляриметрия; Рентгеновская С. – рентгеновская спектроскопия; Рефрактом. – рефрактометрия; С. в УФ и вид. обл. – спектроскопия УФ- и видимой области спектра; С. Оже-электрон – спектроскопия Оже-электронов; Фотоэлектрон. С. – фотоэлектронная спектроскопия; ЭПР-С - спектроскопия ЭПР; ЯМР-С – спектроскопия ЯМР; Масс-С – масс-спектроскопия

Спектроскопические методы классифицируют по ряду признаков:

- ***по областям электромагнитного излучения:***

- микроволновая спектроскопия,
- ИК-спектроскопия,
- видимая спектроскопия,
- УФ- спектроскопия,
- рентгеновская спектроскопия и т.д.;

- ***по характеру взаимодействия излучения с веществом или принципу, лежащему в основе метода:***

- спектроскопия поглощения (абсорбционная спектроскопия),
- спектроскопия испускания (эмиссионная спектроскопия),
- спектроскопия флуоресценции (флуоресцентная спектроскопия),
- спектроскопия рассеяния,
- спектроскопия отражения и т.д.;

- ***по характеру исследуемых частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением:***

- атомная спектроскопия,
- молекулярная спектроскопия,
- ядерная спектроскопия и т.д.;

- ***по фазовому состоянию исследуемого объекта:***

- газовая спектроскопия,
- спектроскопия твердого тела и т.д.

2.2 Абсорбционная спектроскопия

Метод, основанный на измерении интенсивности *поглощенного* молекулярной средой *электромагнитного излучения*, называется методом *молекулярной абсорбционной спектроскопии* (МАС).

В зависимости от энергии электромагнитного излучения (оптического диапазона) природа взаимодействий его с поглощающими молекулами может быть различной. Эти взаимодействия могут быть связаны с:

- *электронными* переходами (с участием внешних / валентных электронов) в УФ- (200÷400 нм) и видимой (400÷760 нм) областях электромагнитного спектра;
- *колебательными* переходами в ИК-области спектра (0,8÷100 мкм);

- *вращательными* переходами в микроволновой области (300 мкм ÷ 60 см).

Вращательные спектры редко используют для аналитических целей из-за неспецифичности поглощения в микроволновой области и наложения их на колебательные и электронные спектры, что приводит к осложнению расшифровки последних, поэтому в дальнейшем будем рассматривать методы молекулярной абсорбционной спектроскопии в ИК-, УФ- и видимой областях спектра.

2.2.1 Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой области

Основной закон светопоглощения. Пусть поток излучения с определенной частотой (ν) /или длиной волны (λ) пропускают через образец (рис. 36).

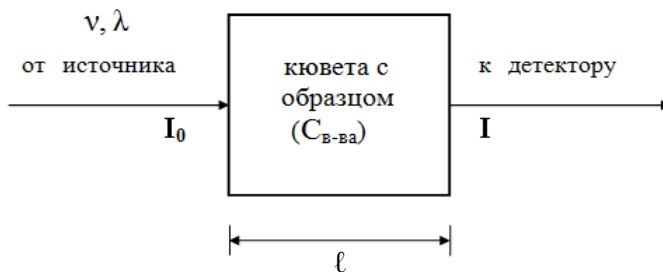


Рисунок 36 – Изменение интенсивности излучения в результате поглощения

Если образец содержит молекулы, способные поглощать электромагнитное излучение УФ- и видимого диапазона длин волн, то интенсивность падающего излучения (I_0) при прохождении через образец будет уменьшаться. Способность вещества поглощать электромагнитное излучение подчиняется закону *Бугера-Ламберта-Бера*, который устанавливает взаимосвязь интенсивности падающего (I_0) и прошедшего (I) излучения с толщиной поглощающего слоя (ℓ) (закон Бугера-Ламберта), а также с концентрацией поглощающего вещества - C (закон Бера):

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \ell C}, \quad (39)$$

где k – коэффициент поглощения.

Для количественной оценки поглощения используют величину T :

$$T = I / I_0, \quad (40)$$

называемую пропусканием. Пропускание может быть выражено в процентах ($T \cdot 100\%$).

Величину T , отнесенную к толщине слоя в 1 см, называют коэффициентом пропускания.

На практике чаще используют оптическую плотность (A):

$$A = \lg(I_0/I). \quad (41)$$

Связь между оптической плотностью раствора и его пропусканием определяется выражением:

$$A = - \lg T \text{ или} \quad (42)$$

$A = 2 - \lg T$, если коэффициент пропускания выражен в процентах.

Если использовать величину оптической плотности раствора, то основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера) принимает вид:

$$A = k \cdot \ell \cdot C. \quad (43)$$

Если концентрацию вещества выражают в единицах молярной концентрации (C , моль/л), а толщину поглощающего слоя - в сантиметрах (ℓ , см), то коэффициент пропорциональности k называют молярным коэффициентом поглощения (коэффициентом экстинкции) и обозначают ε_λ .

В случае использования оптической плотности раствора уравнение Бугера-Ламберта-Бера имеет вид:

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C. \quad (44)$$

Сущность закона Бугера-Ламберта-Бера: «Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора».

Молярный коэффициент поглощения (ε_λ) характеризует степень поглощения электромагнитного излучения веществом. Он зависит от природы поглощающего вещества, природы растворителя, длины волны (λ) монохроматического излучения, pH раствора и др., но не зависит от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя. Физический смысл молярного коэффициента: он равен оптической плотности раствора при $C = 1$ моль/л и $\ell = 1$ см.

Молярный коэффициент поглощения может служить объективным критерием чувствительности спектрофотометрических определений. Коэффициентом чувствительности (S) в методе МАС является угол наклона линейного градуировочного графика:

$$S = dA/dC = \varepsilon_\lambda \cdot \ell. \quad (45)$$

Чем больше значение ε_λ , тем чувствительнее определение. Для наиболее интенсивно поглощающих веществ величина ε_λ обычно составляет $\approx n \cdot 10^4$ (до $1 \cdot 10^5$) л·моль⁻¹·см⁻¹.

Используя уравнение (44), можно определить *нижнюю границу диапазона определяемых концентраций* вещества / или минимальную концентрацию, регистрируемую прибором (C_{min}):

$$C_{min} = A_{min} / \varepsilon_{\lambda \max} \cdot \ell_{\max},$$

где A_{min} - цена минимального деления измерительной шкалы прибора.

Закон аддитивности светопоглощения. Светопоглощение раствора подчиняется закону аддитивности: «При данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов при той же длине волны».

Математически этот закон отражается уравнением:

$$A = \varepsilon_{\lambda 1} \cdot \ell_1 \cdot C_1 + \varepsilon_{\lambda 2} \cdot \ell_2 \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda n} \cdot \ell_n \cdot C_n$$

или

$$A = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_{\lambda i} \cdot \ell_i \cdot C_i. \quad (46)$$

Закон аддитивности светопоглощения выполняется при условии подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера. Его используют при проведении многокомпонентного анализа. С целью исключения влияния компонентов раствора, поглощающих излучение в той области электромагнитного спектра, что и определяемое вещество, измерение оптической плотности проводят по отношению к раствору сравнения, который содержит все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества.

Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Уравнение (44) справедливо для монохроматического излучения (излучения с одной длиной волны) и в отсутствие химических и физических помех. Выполнение этих условий возможно не всегда, что приводит к отклонениям от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Причины отклонения от основного закона светопоглощения могут быть истинными и кажущимися.

Истинные отклонения характерны для больших концентраций ($C > 10^{-2}$ М). Они связаны, прежде всего, с изменением ε_λ в результате взаимодействия между молекулами вещества (т.е.

связаны с изменением природы поглощающих частиц) и, во вторых, с изменением коэффициента преломления среды n , в результате чего изменяется скорость света, что приводит к изменению длины волны электромагнитного излучения (λ), и, как следствие, - молярного коэффициента поглощения (ε_λ).

Кажущиеся отклонения можно классифицировать на инструментальные и химические.

Инструментальные отклонения отражают ограничения и несовершенство приборного оформления. Они могут быть вызваны:

1) рассеянием и отражением излучения. На излучение, падающее на образец, может накладываться постороннее излучение, возникающее в результате рассеяния и отражения света от оптических деталей прибора;

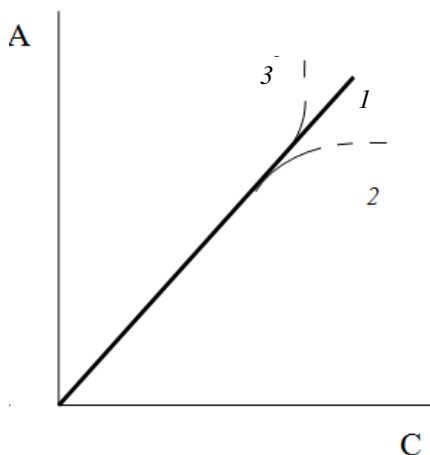
2) немонохроматичностью излучения, которое обусловлено несовершенством приборов. Для монохроматического излучения оптическая плотность раствора, измеренная при длине волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{max}), всегда будет больше оптической плотности раствора, измеренной для немонохроматического излучения в интервале длин волн от ($\lambda_{max} - \lambda_i$) до ($\lambda_{max} + \lambda_i$);

3) случайными излучениями. Некоторые вещества после поглощения излучения возвращаются в основное состояние с выделением излучения (*реизлучение* или *флуоресценция*). Это излучение накладывается на прошедшее излучение и увеличивает его интенсивность, соответственно, оптическая плотность при этом уменьшается.

Все эти причины приводят, как правило, к отрицательным отклонениям от закона Бугера-Ламберта-Бера (рис. 37, 2).

Химические отклонения появляются в случае, когда поглощающее вещество участвует в различных химических равновесиях (протонирование, депротонирование, ассоциация, диссоциация и проч.). Это приводит к появлению продуктов с иными значениями ε_λ , что, в свою очередь, является причиной положительных или отрицательных отклонений от закона светопоглощения (рис. 37).

Рисунок 37 –
Градуировочный график при:
1 - выполнении закона
Бугера-Ламберта-Бера;
2 – отрицательных и 3 –
положительных отклонениях
от закона



Электронные спектры поглощения, их характеристики

Спектр поглощения – это график зависимости оптической плотности раствора или поглощения (A , T) от длины волны, частоты или волнового числа (рис. 38).

Происхождение спектров поглощения веществ в молекулярной абсорбционной спектроскопии связано с энергетическими переходами, представленными на рис. 33.

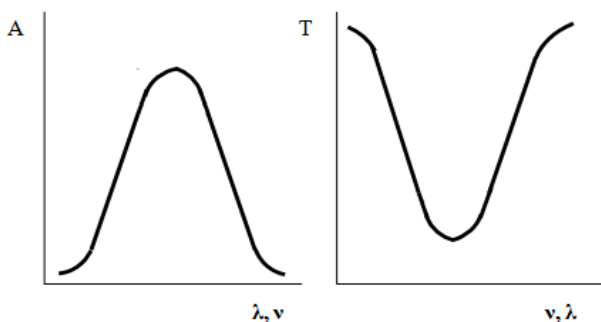


Рисунок 38 – Способы представления спектров поглощения

Поглощение видимого или УФ-излучения молекулами органического вещества связано с возбуждением σ - , π - и несвязывающих n - электронов. Каждому из двух типов связывающих

σ - и π - орбиталей соответствует *разрыхляющая* орбиталь. На нее электроны переходят, возбуждаясь при поглощении излучения. Таким образом, известно пять типов орбиталей, что приводит к соответствующим типам электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 39). Энергия этих переходов существенно различается.

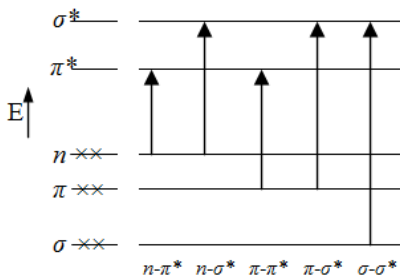


Рисунок 39 – Схема электронных уровней и возможных электронных переходов

Избирательное поглощение излучения в определенной области спектра связано с наличием хромофорных групп. *Хромофорные группы* – группы атомов, содержащих неподеленные электронные пары, π – электроны и сопряженные кратные связи, ответственные за окраску соединений.

Наиболее известными хромофорами являются группы:

$>C = C<$, $>C = O$, $>C = N -$, $- N = N -$, $- NO_2$, - фенильная ($Ph-$) и другие ароматические группы.

Например, в молекуле ацетона $CH_3-C(=O)-CH_3$ хромофором является группа $>C = O$:

Возможны переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. В спектрах водных растворов ацетона наблюдается широкая полоса с максимумом в диапазоне: 260-280 нм.

Поглощение ионами металлов или комплексами видимого или УФ-излучения может вызвать возбуждение внешних d - или f -электронов. Это сопровождается переходом на более высокие энергетические уровни, например: $d \rightarrow d^*$, $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходы.

Электронные спектры зависят от *растворителя*. Спектр одного и того же вещества может быть различным в разных растворителях. При сольватации молекул в спектре наблюдается *гипсохромный эффект* (сдвиг λ_{max} в коротковолновую область). Сдвиг же λ_{max} в сторону более

длинных волн называется *батохромным сдвигом*. Он имеет место, например, при комплексообразовании.

Основными спектральными характеристиками вещества в молекулярной абсорбционной спектроскопии являются:

- длина волны в максимуме поглощения (λ_{max}),
- молярный коэффициент при длине волны максимального поглощения ($\epsilon_{\lambda_{max}}$),
- полуширина полосы поглощения ($\Delta\lambda_{1/2}$).

Перечисленные характеристики зависят, прежде всего, от природы поглощающего вещества и, следовательно, могут быть использованы для его идентификации. С этой целью спектр удобнее представлять в координатах $\epsilon_{\lambda} = f(\lambda)$ (рис. 40).

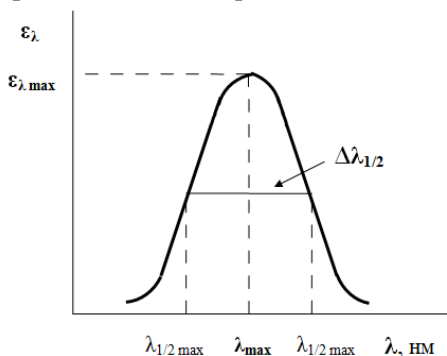


Рисунок 40 – Электронный спектр поглощения

Следует заметить, что спектральные характеристики зависят также и от экспериментальных условий снятия спектра поглощения (растворителя, pH , температуры раствора и др.).

Измеряя оптическую плотность (или пропускание) при определенной частоте или длине волны (обычно, при λ_{max}) в строго соблюдаемых стандартных (оптимальных) условиях, можно проводить *количественное определение* поглощающего вещества (определять его содержание), поскольку уравнение Бугера-Ламберта-Бера принимает вид: $A = K \cdot C$, где $K = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell = const$.

Средства измерений. Принципиальная блок-схема прибора, используемого в молекулярной абсорбционной спектроскопии (МАС) изображена на рис. 41.



Рисунок 41 – Принципиальная схема прибора, используемого в абсорбционной спектроскопии

В зависимости от спектральной области, в которой измеряют поглощение, в качестве *источника излучения* выбирают:

- лампу накаливания с вольфрамовой нитью (350-1000 нм),
- дейтериевую / водородную лампу (165-400 нм),
- ксеноновую лампу (200-800 нм),
- вольфрамо-галогеновую лампу (200-1000 нм).

Монохроматор представляет собой диспергирующую призму, дифракционную решетку или (в фотокolorиметрии) – набор светофильтров. Его назначение – отсекают все излучение кроме очень узкой полосы частот или длин волн.

Далее излучение проходит через *образец* и попадает на *детектор*. Вид *детектора* так же, как и вид источника зависит от применяемой области электромагнитного излучения: в спектроскопии видимой и УФ-областей наибольшее распространение получили *сурьмяно-цезиевые* (180-650 нм) и *кислородно-цезиевые* (600-1100 нм) фотоэлементы и фотоумножители. Принцип действия детекторов основан на преобразовании энергии электромагнитного излучения в электрическую энергию (электрический сигнал). Далее этот сигнал *усиливается*, и затем *измеряется* или *регистрируется*.

Общий принцип измерения состоит в поочередном *сравнении интенсивностей* излучений, проходящих через раствор сравнения (I_0) и исследуемый раствор (I). Поэтому в кюветное отделение прибора наряду с кюветой, содержащей исследуемый раствор образца, помещают кювету с раствором сравнения. Применение раствора сравнения обусловлено необходимостью исключения нежелательных оптических явлений (отражение, преломление, рассеяние излучения и проч.) и мешающего влияния компонентов раствора.

Измерительные приборы, применяемые в молекулярной спектроскопии, классифицируют по способу измерения на одно- и двухлучевые приборы; а по способу монохроматизации на фотоэлектрокolorиметры и спектрофотометры.

Приборы, в которых используют монохроматическое излучение, получаемое с помощью монохроматора (диспергирующей призмы или дифракционной решетки), называют *спектрофотометрами*. Приборы, в которых используют полихроматическое излучение (излучение узкого интервала длин волн), получаемое с помощью светофильтров, называют *фотоэлектроколориметрами*. Соответственно, метод, основанный на использовании монохроматического излучения, называют *спектрофотометрическим*; а метод, основанный на использовании полихроматического излучения, - *фотоколориметрическим*. (Обычно, их объединяют в одну группу *фотометрических методов*.)

Фотоэлектроколориметры имеют достаточно простую конструкцию, пригодны для измерений в видимой и ближней УФ- (до 300 нм) областях, сравнительно недороги.

Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию (снабжены микропроцессорами, дисплеями и проч.), и, соответственно, - более высокую стоимость. Вместе с тем, спектрофотометры по сравнению с фотоколориметрами имеют более высокую точность, чувствительность и избирательность аналитических определений, и могут быть использованы в анализе многокомпонентных систем. Они пригодны для измерений в видимой, ближней ИК- и УФ-областях, в результате чего возможно определение более широкого круга веществ.

Условия фотометрических измерений, их оптимизация. Фотометрические измерения выполняют при оптимальных условиях, позволяющих снизить погрешность измерений, повысить их чувствительность, селективность, воспроизводимость и улучшить другие метрологические характеристики.

Выбор фотометрической реакции. Многие вещества обладают низкой поглощательной способностью или вообще не могут поглощать в рабочем диапазоне длин волн. Поэтому для повышения точности и чувствительности измерений определяемый компонент переводят в соединение, обладающее значительным поглощением (большим значением $\varepsilon_{\lambda \max}$) в одном из участков спектра, т.е. проводят фотометрическую реакцию.

При выборе фотометрической реакции кроме чувствительности также необходимо учитывать ее избирательность. Фотометрический

реагент должен обладать избирательным действием: в реакции не должны участвовать посторонние вещества.

Реакция должна проходить быстро и количественно (на 99,9%), отличаться хорошей воспроизводимостью окраски и ее устойчивостью во времени.

Необходимым условием протекания реакции является ее стехиометричность. В результате ее протекания должны образовываться продукты определенного / известного состава.

Использование реакций дериватизации позволяет проводить определение даже таких объектов, которые не обладают поглощательной способностью.

Выбор спектральной области. Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависят от выбранного интервала длин волн поглощаемого излучения. Оптимальная спектральная область определяется спектрами поглощения фотометрируемого вещества/компонента и фотометрического реагента.

При этом возможны два варианта:

1) спектры не перекрываются (например, если фотометрический реагент не поглощает). В этом случае измерение проводят в области спектра, где поглощение излучения фотометрируемым (определяемым) веществом достигает максимального значения (λ_{max}) (рис. 40). Это дает возможность проводить количественное определение с наибольшей чувствительностью и меньшей погрешностью;

2) спектры перекрываются. В этом случае измерение проводят в области спектра, где наблюдается максимальная разность значений молярных коэффициентов фотометрируемого вещества и реагента ($\Delta \epsilon_{\lambda}$).

При фотоколориметрических измерениях светофильтры выбирают таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал минимуму поглощения светофильтра (рис. 42).

При выборе оптимальной спектральной области обычно используют стандартный раствор, соответствующий середине эталонного ряда.

Выбор интервала концентраций и толщины слоя (кюветы). При проведении фотометрических определений вещества для обеспечения минимального значения *погрешности* (относительная погрешность $\Delta C/C = \pm 2\%$) измеренное значение оптической плотности должно

находиться в пределах от 0,12 до 1,00 (рис. 43). При работе на фотоэлектроколориметрах диапазон значений сужается до 0,1 – 0,7.

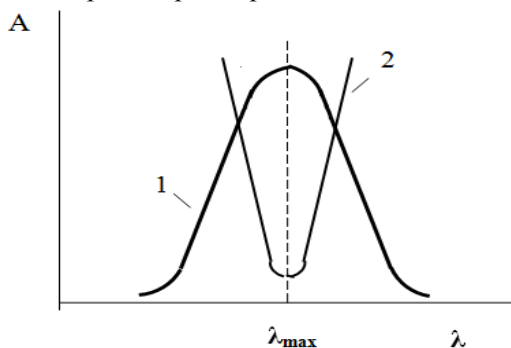


Рисунок 42 –
Спектры поглощения
фотометрируемого
вещества (1) и
соответствующего ему
светофильтра (2)

Минимальная погрешность определяемых концентраций достигается при оптической плотности раствора, равной 0,4343, которая считается оптимальной для аналитических определений ($A_{\text{ОПТИМ.}} = 0,4343$).

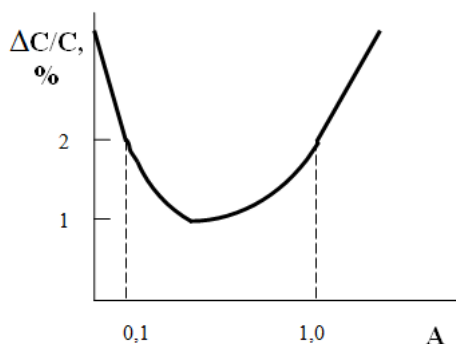


Рисунок 43 –
Зависимость погрешности
определения концентрации от
оптической плотности
раствора

Добиться оптимального значения оптической плотности можно, выбирая подходящий диапазон концентраций (C) и/или кювету подходящего размера (ℓ), исходя из уравнения Бугера-Ламберта-Бера.

Необходимо также определить область концентраций, в которой соблюдается закон Бера. С этой целью для эталонного ряда растворов находят интервал концентраций, в котором зависимость $A = f(C)$ имеет линейный характер.

При выборе кюветы подходящего размера обычно используют стандартный раствор, соответствующий середине эталонного ряда.

Если измеренное значение оптической плотности при λ_{max} равно 0,4 – 0,5, то кювета выбрана правильно.

Выбор раствора сравнения. Фотометрические измерения проводят относительно раствора сравнения, поглощение которого принимается равным нулю. В качестве раствора сравнения можно применять: 1) *раствор «холостого опыта»*, который готовят в условиях приготовления исследуемого или эталонного раствора, не вводя определяемый компонент; 2) *раствор реагента* – в случае взаимного перекрывания спектров поглощения фотометрического реагента и фотометрируемого вещества; 3) *растворитель* – в случае, когда вводимые компоненты не поглощают в выбранной области спектра.

Аналитическое применение метода

Идентификация веществ. Идентификация веществ основывается на сравнении спектров, полученных для исследуемого образца, со спектрами эталонов (веществ известного химического состава). В классической молекулярной абсорбционной спектроскопии УФ-/видимой области для сравнения используют спектральные характеристики, определяющие положение максимумов полос поглощения и их вид (λ_{max} , $\varepsilon_{\lambda_{max}}$, $\Delta\lambda_{1/2}$). Поскольку спектральные характеристики зависят от условий (растворителя, pH и др.), совпадение характеристик эталонных и исследуемых образцов в различных условиях (например, в различных растворителях) служит основанием для их уверенной идентификации. Кроме того, можно использовать каталоги или атласы спектров, таблицы характерных полос поглощения (с указанием их положения и $\varepsilon_{\lambda_{max}}$) для индивидуальных соединений или хромофорных групп и банки данных в информационно-поисковых системах.

Количественные определения. Измеряя оптическую плотность при λ_{max} в строго соблюдаемых (оптимальных) условиях, можно выполнять количественные определения веществ. Фотометрические измерения осуществляют таким образом, что из светопоглощения исследуемого раствора всегда вычитают светопоглощение раствора сравнения. Если в качестве раствора сравнения используют один из вышеупомянутых растворов, то метод относится к абсолютным (непосредственным) фотометрическим методам. В том случае, когда

раствором сравнения является раствор определяемого вещества с известной концентрацией, метод называют дифференциальным.

Абсолютная фотометрия. Количественный анализ можно проводить путем прямых или косвенных определений, поскольку уравнение Бугера-Ламберта-Бера для оптимальных и постоянных условий измерений принимает вид: $A = K \cdot C$.

Обработку результатов прямых определений проводят с использованием метода градуировочного графика, сравнения, добавок или расчетного метода.

Метод градуировочного графика основан на построении графика $A = f(C)$ (рис. 44). Для этого готовят серию из 5 – 8 эталонных растворов определяемого вещества. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов при постоянных (оптимальных) условиях и строят по ним градуировочный график $A = f(C)$, который используют для нахождения искомой концентрации определяемого вещества C_X по измеренному для его раствора значению оптической плотности A_X (рис. 44).

Метод сравнения со стандартом (метод внешнего стандарта) основан на сравнении оптической плотности эталонного / стандартного $A_{\text{ЭТ}}$ и исследуемого раствора A_X , приготовленных в одинаковых (оптимальных) условиях, когда ε_λ и ℓ - постоянные величины. Тогда: $C_X = A_X \cdot C_{\text{ЭТ}} / A_{\text{ЭТ}}$. Метод применяют, как правило, при однократных определениях. Он требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения. Концентрация эталонного раствора должна быть по возможности близкой к концентрации исследуемого раствора.

Метод добавок применяют для нахождения концентрации определяемого вещества в пробах со сложной или неизвестной основой (матрицей). Он основан на сравнении оптических плотностей исследуемого раствора A_X и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества $A_{X+\text{ДОБ}}$. Неизвестную концентрацию находят расчетным или графическим способами.

Расчетный способ. При соблюдении основного закона светопоглощения и постоянных условиях (ℓ , λ_{max} и ε_λ) отношение оптических плотностей исследуемого раствора A_X и того же раствора с добавкой $A_{X+\text{ДОБ}}$ будет равно отношению их концентраций:

$$A_X / A_{X+\text{ДОБ}} = C_X / C_{X+\text{ДОБ}}, \text{ откуда:}$$

$$C_X = A_X \cdot V_{\text{ДОБ}} \cdot C_{\text{ДОБ}} / [(A_{X+\text{ДОБ}} - A_X) \cdot (V_X + V_{\text{ДОБ}})],$$

где V_X и $V_{ДОБ}$ – объем анализируемой пробы и добавки, соответственно, мл;

$C_{ДОБ}$ – концентрация определяемого вещества в растворе добавки, моль/л.

С целью достижения наилучших результатов добавки следует брать в таких количествах, чтобы разность $(A_{X+ДОБ} - A_X)$ была не менее 0,1.

Графический способ. Метод основан на построении графика $A = f(C_{ДОБ})$ (рис. 45).

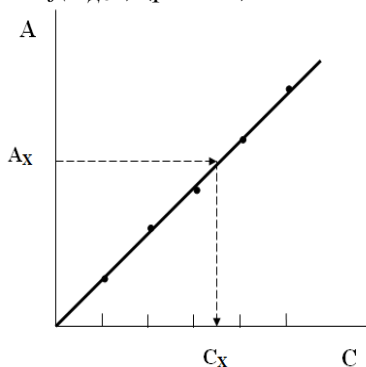


Рисунок 44 – Градуировочный график

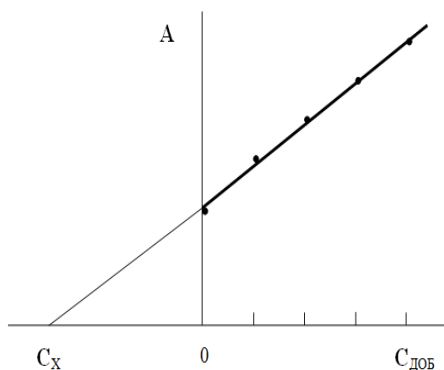


Рисунок 45 – Графическое определение концентрации определяемого компонента в растворе методом добавок

Через точки, соответствующие значениям оптических плотностей исследуемого раствора ($C_{ДОБ} = 0$) и растворов с добавками, проводят прямую линию до пересечения ее с осью абсцисс в точке C_X .

Расчетный метод используют, если заранее известна (или может быть установлена величина ϵ_λ). Зная толщину слоя кюветы (ℓ), рассчитывают концентрацию определяемого компонента по формуле:

$$C_X = A_X / (\epsilon_\lambda \cdot \ell).$$

Дифференциальная фотометрия. В тех случаях, когда концентрация определяемого вещества велика, и измеряемая оптическая плотность раствора превышает значение, равное единице, используют дифференциальную фотометрию. В этом методе в качестве раствора сравнения используют раствор определяемого вещества с известной (соизмеримой с определяемой, но меньшей) концентрацией.

По сути, дифференциальный способ измерения сводится к растяжению измерительной шкалы прибора в области больших концентраций. Измеренное значение, представляет собой разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения:

$$A_{\text{изм.}} = A_X - A_{\text{ср.}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot (C_X - C_{\text{ср.}}).$$

Этот прием позволяет повысить точность измерений, поскольку измеряемое значение оптической плотности попадает в область с меньшей погрешностью (рис. 43).

Косвенные фотометрические определения (фотометрическое титрование). Метод фотометрического титрования основан на измерении изменения оптической плотности (или пропускания) исследуемого раствора в процессе титрования при λ_{max} . В процессе титрования между определяемым веществом (X) и титрантом (R) протекает химическая реакция, сопровождающаяся образованием каких-либо продуктов (P):



Изменение состава раствора в процессе титрования находит отражение на кривой титрования, которую строят в координатах $A = f(V(R))$. Суть фотометрического титрования сводится к нахождению точки эквивалентности по точке перегиба графика.

В зависимости от оптических свойств компонентов реакции возможно получение кривых титрования различного вида (рис. 46):

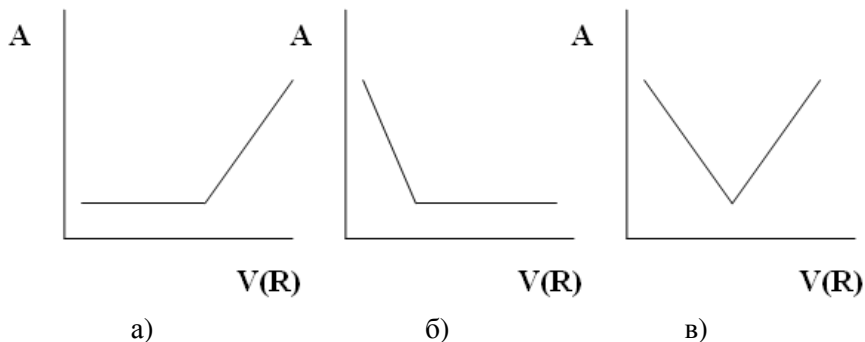


Рисунок 46 – Основные типы кривых фотометрического титрования, когда спектральную активность проявляет:

- а) титрант, $A = f(C(R))$; б) определяемое вещество, $A = f(C(X))$;
- в) определяемое вещество и титрант, $A = f(C(R), C(X))$

2.2.2 Молекулярная абсорбционная спектроскопия в инфракрасной области

Молекулярная абсорбционная инфракрасная (ИК-) спектроскопия – метод, основанный на измерении интенсивности поглощенного молекулярной средой электромагнитного излучения ИК-диапазона в интервале длин волн от 0,8 до 100 мкм.

Поглощение ИК-излучения приводит к колебательным переходам в молекулах. При этом в молекуле меняются не только энергии колебаний, но также и энергии вращений. Поэтому ИК-спектры состоят из множества узких полос поглощения, а не из одной или нескольких широких полос, как это бывает в случае электронных спектров (в видимой и УВ-областях). Чем сложнее молекула, тем больше полос будет наблюдаться в ее ИК-спектре (рис. 47).

Обычно ИК-спектры представляют собой зависимость коэффициента пропускания от длины волны электромагнитного излучения или его волнового числа. При таком способе регистрации спектры выглядят как минимумы на кривой, а не как максимумы на электронных спектрах.

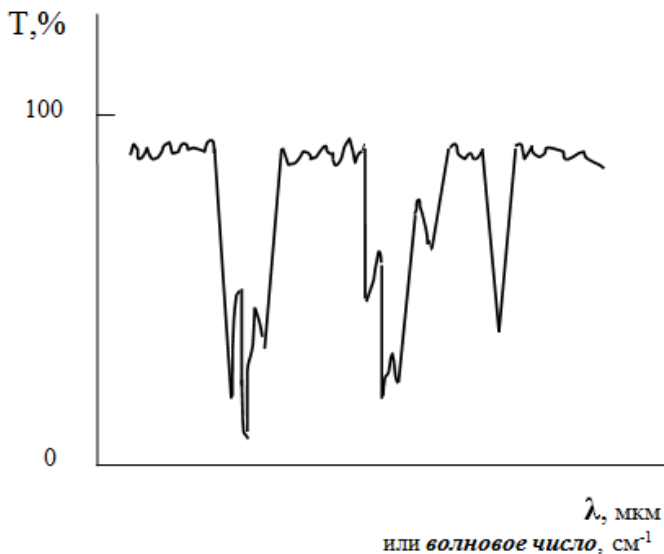


Рисунок 47 – Типичный вид ИК-спектра

Природа полос поглощения в ИК-спектрах обусловлена двумя типами молекулярных колебаний:

- валентными колебаниями, когда совершаются периодические возвратно-поступательные движения атомов вдоль оси связи, сопровождающиеся изменением длин связей;
- деформационными колебаниями, которые сопровождаются изменением каких-либо углов связи.

В целом любые колебания, происходящие в многоатомной молекуле, можно разделить на скелетные, в которых все атомы «скелета» участвуют примерно в одинаковой степени, и колебания характеристических групп, при которых сильные смещения испытывает лишь какая-то отдельная, небольшая часть молекулы (группа атомов).

Частоты скелетных колебаний ($1400 \div 700 \text{ см}^{-1}$) весьма чувствительны к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце, поэтому ее называют областью «отпечатков пальцев». Данная область ИК-спектра ($1400 \div 700 \text{ см}^{-1}$) обладает наибольшей информативностью о структуре молекулы.

Частоты колебаний характеристических групп (выше и ниже частот скелетных колебаний), напротив, мало зависят от строения молекулы в целом. Характеристические частоты групп приводятся в справочных таблицах и могут быть использованы для идентификации веществ (некоторые из них представлены в качестве примера в табл. 2).

Таблица 2 – Характеристические параметры ИК-спектров

Характеристическая группа	Длина волны, мкм	Частота колебаний, см^{-1}	Вид колебаний
<i>C-H</i>	3,0 – 3,7	2700 - 3300	Валентные
<i>C-H</i>	2,0 – 2,4	4200 - 5000	Валентные
<i>C-H</i>	6,8 - 7,7	1300 - 1500	Деформационные
<i>O-H</i>	2,7 – 3,3	3000 - 3700	Валентные
<i>O-H</i>	6,9 – 8,3	1200 - 1500	Деформационные
<i>C - C</i>	8,3 – 12,5	800 - 1200	Валентные
<i>C = C</i>	5,9 – 6,3	1600 - 1800	Валентные
<i>C = C</i>	4,2 – 4,8	2100 - 2400	Валентные
<i>C = O</i>	2,8 – 3,0	3300 - 3600	Валентные
<i>C = N</i>	4,2 – 4,8	2100 - 2400	Валентные
<i>C = N</i>	5,9 – 6,3	1600 - 1700	Валентные

Средства измерений. Большинство приборов для ИК-области состоит из тех же узлов, что и прочие приборы для абсорбционной спектроскопии (рис. 41).

В качестве *источника излучения* в ближней и средней ИК-областях ($200 - 12800 \text{ см}^{-1}$ или $50 - 0,8 \text{ мкм}$) используют штифт Нернста (смесь ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , CeO_2) или глобар (SiC), которые дают непрерывное излучение при нагревании электрическим током до 1900°C и 1350°C , соответственно. Для работы в дальней ИК-области ($200 - 10 \text{ см}^{-1}$ или $1000 - 50 \text{ мкм}$) применяют ртутные газоразрядные лампы высокого давления. В ближней ИК – области ($4000 - 12800 \text{ см}^{-1}$ или $2,5 - 0,8 \text{ мкм}$) можно использовать лампы накаливания с вольфрамовой нитью.

В качестве *монокроматора* наиболее часто применяют дифракционную решетку или призмы из NaCl или KBr .

Образец может находиться в газообразном, жидком, суспензированном состояниях (в прозрачных для ИК-излучения кюветах, изготовленных из минеральных солей: KBr , NaCl , CaF_2 и др), а также и в твердом виде (в таблетках или пленках).

Детекторами служат приемники, преобразующие тепловую энергию в электрическую: термоэлементы, болометры и др.

Аналитическое применение метода

Идентификация веществ. Из ИК-спектров можно получать качественную структурную информацию (о природе, строении, конфигурации и конформации молекул). Нередко такие спектры служат для идентификации веществ.

При идентификации снимают спектр исследуемого вещества; выписывают частоты полос пропускания или поглощения (обычно идентифицируют самые сильные полосы); оценивают их интенсивность в максимумах или минимумах; а затем сравнивают полученные данные с табличными (при сравнении используют атласы спектров или информационно-поисковые системы, помогающие найти нужный спектр в атласе).

ИК-спектроскопия характеризуется молекулярной специфичностью, что позволяет получать информацию о функциональных группах в молекуле – их типе, взаимодействиях и ориентации. Благодаря области «отпечатков пальцев» метод обладает селективностью по отношению к изомерам. ИК-спектры разных

веществ полностью совпадать не могут так же, как отпечатки пальцев, принадлежащих разным людям.

Количественные определения. Зависимость интенсивности полосы в ИК-спектре от концентрации вещества, поглощающего электромагнитное излучение при данной длине волны, описывается законом Бугера-Ламберта-Бера: $A = k \cdot \ell \cdot C$. На применении этой закономерности основаны количественные определения.

Обработку ИК-спектров при измерении интенсивности полос (высоты) проводят при помощи *метода базовой линии*. Например, на рис. 48 представлен фрагмент ИК-спектра, содержащий две полосы поглощения (A и B). Через точки, соответствующие фону спектра (максимуму интенсивности) проводят прямую линию (базовую линию). Для каждого минимума измеряют интенсивность сигнала от нулевой до базовой линии ($I_{0(A)}$ и $I_{0(B)}$), соответствующую интенсивности электромагнитного излучения, падающего на образец. Далее проводят измерение величины сигнала от нулевой линии до минимума (I_A и I_B), которое соответствует интенсивности прошедшего через образец излучения. Значения оптической плотности (A) рассчитывают по формуле (41): $A = \lg(I_0/I)$.

Для определения концентрации обычно применяют метод градуировочного графика.

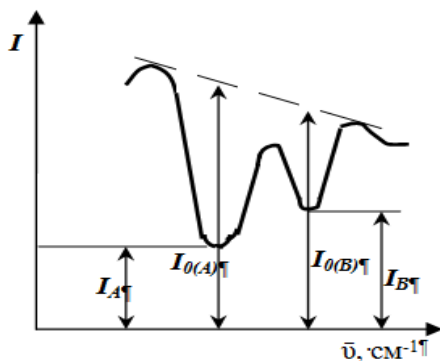


Рисунок 48 –
Обработка ИК-спектров с
помощью метода базовой
линии

ИК-спектроскопия позволяет определять концентрации от 0,1% до 100% (диапазон определяемых содержаний). Возможно определение и микроколичеств веществ после соответствующего концентрирования. Однако, использование этого метода в количественном анализе ограничено, т.к. пределы обнаружения

веществ достаточно высоки (метод обладает невысокой чувствительностью), а точность результатов составляет порядка 5%.

ИК-спектроскопия позволяет получать информацию о твердых, жидких и газообразных веществах, о структуре и строении поверхности и ее состоянии на границе раздела фаз между твердым телом и жидкостью (газом), о локальных областях объекта исследования, объемных областях, слоистых структурах (т.е. проводить локально-распределительный анализ).

Главным образом, ИК-спектроскопию используют для идентификации индивидуальных соединений (обычно, органических веществ, например, полимеров), для проведения структурного анализа, для аналитического контроля объектов окружающей среды, анализа технологических смесей, пищевых продуктов и др.

Фурье-спектроскопия

Применяемые в классической спектроскопии приборы обладают сравнительно невысокой разрешающей способностью (по ν : $\sim 1 \text{ см}^{-1}$) и не позволяют регистрировать слабые сигналы. Это связано с необходимостью последовательного разложения излучения на отдельные участки спектра (в монохроматоре). Созданные Фурье-спектрометры действуют без спектрального разложения излучения. Фурье-спектроскопия основана на интегрировании сложной периодической функции. Проводимое ЭВМ преобразование Фурье позволяет получить в режиме реального времени *спектр поглощения*.

В мультиплексных системах, основанных на Фурье-преобразовании, для спектрального кодирования полихроматического спектра используются *интерферометры Майкельсона* (рис. 49). Основные узлы интерферометра включают светоделитель, неподвижное зеркало, движущееся зеркало.

Излучение *источника* в виде параллельного пучка попадает на светоделитель.

Светоделитель потока представляет собой пластину из прозрачного для излучения материала: KBr (ИК-область), SiO_2 (ближняя ИК-область), SiO_2 (видимая область). На пластину наносится такое покрытие, от которого отражается точно 50% падающего излучения. Таким образом, излучение делится на два равных потока, которые направляются: одно – на неподвижное, а другое – на

движущееся зеркала. Возвратившись от них тем же путем, потоки вновь соединяются на светоделителе.

Поскольку движущееся зеркало перемещается с постоянной скоростью, разность хода двух лучей меняется во времени. Отраженные лучи *интерферируют*. Затем они достигают детектора.

Если перед детектором на пути пучка излучения поместить исследуемый образец, то поглощение в нем приведет к образованию провалов в спектре.

На *детекторе* измеряется интенсивность излучения как функция разности хода лучей. Такой сигнал называется интерферограммой, являющейся Фурье-преобразованием спектра.

Интерферограмма полихроматического источника настолько сложна, что ее расшифровка возможна только при помощи цифровых ЭВМ и специального программного обеспечения.

В результате получают обычный спектр поглощения.

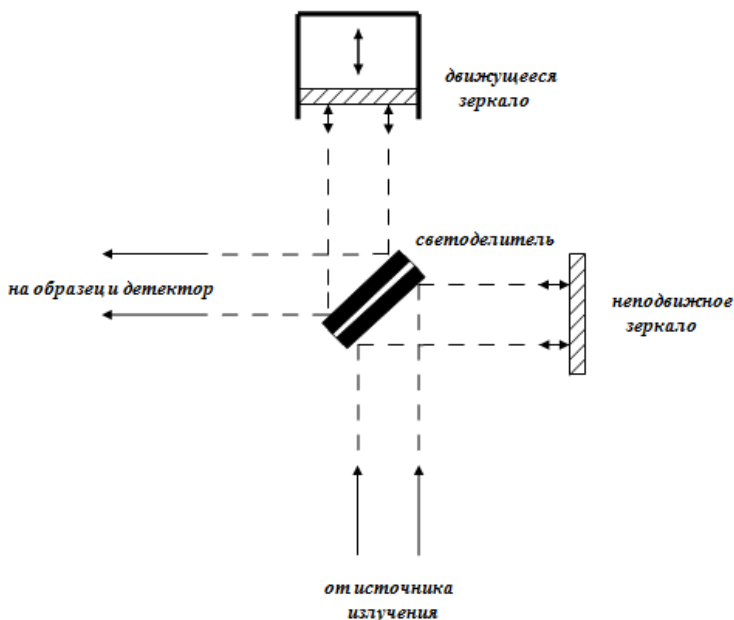


Рисунок 49 – Основные узлы интерферометра Майкельсона

Преимущества спектроскопии Фурье состоят в:

- быстродействию (каждую тысячную долю секунды производится сканирование компьютером детектируемого сигнала, поэтому практически мгновенно можно записать весь спектр в ИК-, УФ-, микроволновой и др. областях);
- высокой разрешающей способности ($0,005$ и даже $0,001\text{ см}^{-1}$);
- чувствительности, которая существенно выше, чем в классической спектроскопии, поэтому можно измерить поглощение в дальней ИК-области, испускание в ИК-области (например, осуществлять регистрацию испускания горячих газов дымовых труб при экологическом контроле производств);
- в возможности автоматизации анализа и контроля.

Благодаря своим преимуществам Фурье-спектроскопия позволяет решать такие сложные задачи, как многокомпонентный анализ смесей (например, экспресс-анализ нефтей, газоконденсатов, природного газа, а также продуктов их переработки); локальный микроанализ; определение следовых количеств органических и неорганических веществ; анализ поверхности. Этот метод позволяет проводить определение фракционного состава, показателя ароматизированности, октанового числа нефтепродуктов и проч.

Фотоакустическая ИК-спектроскопия

Этим методом можно исследовать образцы различной (в т.ч. неправильной) формы (такие материалы, как, например, полимерные хлопья или пористые шарики). Фотоакустическая ячейка состоит из чувствительного микрофона, расположенного близко к образцу, и инертного газа, заполняющего ячейку, причем газ не должен поглощать в ИК-диапазоне (обычно используют N_2 или He) (рис. 50).

Когда модулированное ИК-излучение достигает образца, он поглощает энергию и нагревается. В результате возникают тепловые колебания. Амплитуда тепловых колебаний зависит от количества поглощенной энергии. Если частота колебаний находится в акустическом диапазоне, то можно услышать, как образец поглощает свет. Используя интерферометр Майкельсона, можно получить звуковую волну в диапазоне акустических частот - *фотоакустический сигнал*, модулированный поглощением ИК-излучения образцом.

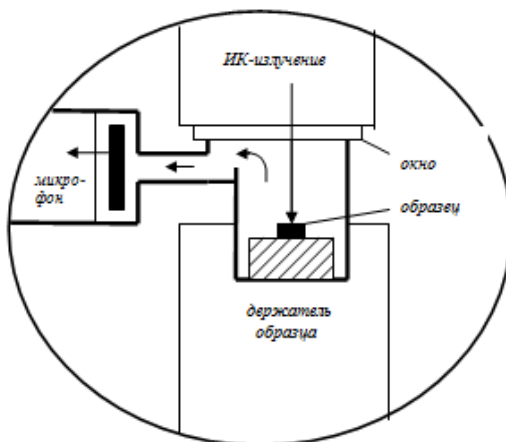


Рисунок 50 – Принцип работы фотоакустической ячейки

Спектры регистрируются при помощи микрофона, помещенного в ячейку.

Преимуществом метода является отсутствие необходимости пробоподготовки. Это значит, что не происходит потери информации при взаимодействии образца с растворителем или в процессе пробоподготовки (например, шлифовки).

2.2.3 Область применения и основные характеристики метода молекулярной абсорбционной спектроскопии

Метод позволяет определять как главные/основные составные части, так и сопутствующие компоненты.

Диапазон определяемых содержаний составляет от нескольких десятков процентов до $10^{-4} - 10^{-5} \%$ (в комбинации со способами обогащения).

Пределы обнаружения обычно лежат в диапазоне $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л (при использовании концентрирования).

Методы фотометрии в УФ-диапазоне обладают большей чувствительностью, чем метод ИК-спектроскопии. Поэтому молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ-/видимой областях используют для определения микроколичеств (следовых количеств) веществ и- контроля степени чистоты/очистки веществ.

При необходимости можно сочетать фотометрические методы с подходящими способами выделения и концентрирования (*комбинированные и гибридные* методы).

Метод отличается не только высокой *чувствительностью*, но и *воспроизводимостью*: $V(S_r) = 0,01 - 0,05$.

Погрешность составляет в спектроскопии УФ-/видимой области 2 – 3 % (спектрофотометрия) и ~5 % (фотоколориметрия), в ИК-области: $\geq 5 \%$.

Современные приборы имеют встроенные ЭВМ для обработки и хранения информации (спектров). Они обладают высокой *чувствительностью* и *разрешающей способностью*.

В то же время относительная *простота* и сравнительная *дешевизна* фотоэлектроколориметров привели к их широкому распространению.

Методы отличаются высокой скоростью проведения измерений и могут быть автоматизированы.

Автоматический фотометрический анализатор состоит из нескольких блоков (рис. 51). Работой всего анализатора управляет программирующее устройство.

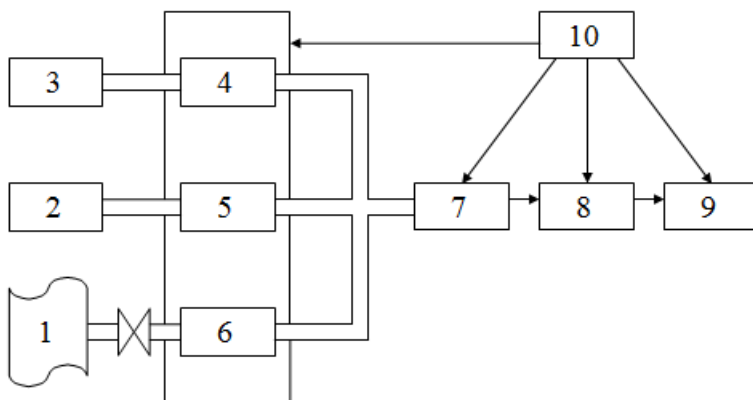


Рисунок 51 – Блок-схема автоматического фотометрического анализатора:

1 – трубопровод; 2, 3 – резервуары для реактивов; 4, 5 – дозаторы для реактивов; 6 – дозатор для отбора пробы; 7 – фотоколориметр или спектрофотометр; 8 – электронный блок; 9 – регистрирующее устройство; 10 – блок питания (1 ÷ 6 – блоки отбора и подготовки пробы)

Применение автоматических анализаторов позволяет сделать контроль состава более оперативным и менее трудоемким (быстродействие достигает 1000 анализов в 1 час); увеличить чувствительность методов (использование высокочувствительных электронных схем с фотоприемниками); добиться большей точности и воспроизводимости (исключаются субъективные ошибки). Их применяют для автоматического аналитического контроля производственных процессов, для анализа технологических смесей, пищевых продуктов, для экологического контроля, как в непрерывном, так и в периодическом режиме.

2.2.4 Атомная абсорбционная спектроскопия

Методы атомной спектроскопии (АС) основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при неупругом взаимодействии электромагнитного излучения с атомами вещества. Основу методов атомной спектроскопии составляют переходы валентных или внутренних электронов атома или иона из одного энергетического состояния в другое при ударном возбуждении в термически или электрически получаемой плазме* (*плазма - это ионизированный инертный газ*) или при электромагнитном возбуждении.

Чтобы наблюдать эти эффекты (оптические свойства) свободных атомов, необходимо пробу перевести в газообразное состояние. Это, чаще всего, требует испарения жидкости или твердого вещества и последующей диссоциации молекул на свободные атомы (рис. 52). Поэтому в схемах приборов должны быть предусмотрены соответствующие узлы – атомизаторы. Иногда одно и то же устройство может быть использовано одновременно в качестве источника возбуждения (излучения) и атомизатора.

В АС существуют следующие способы атомизации и возбуждения: пламя, электрическая дуга, искра, тлеющий разряд, индуктивно-связанная плазма (ИСП), лазеры.

Метод, основанный на использовании явления поглощения электромагнитного излучения свободными атомами или ионами определяемого вещества, называется методом *атомно-абсорбционной спектроскопии* (ААС).

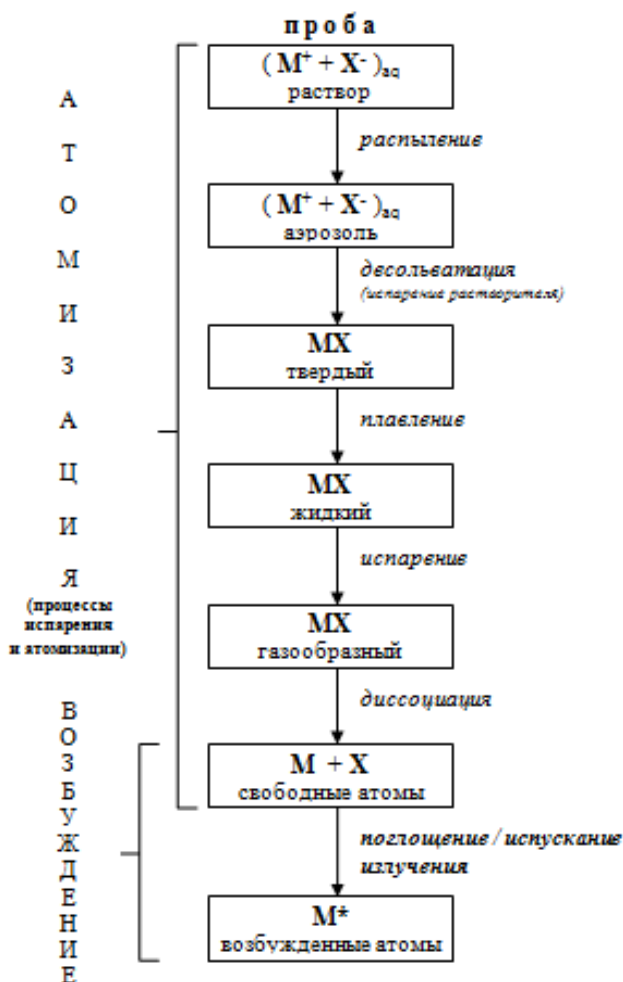
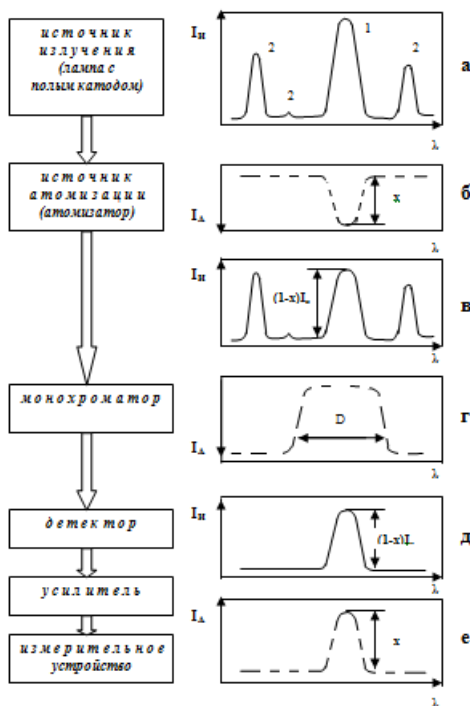


Рисунок 52 – Процессы, протекающие при испарении (атомизации) и возбуждении в АС

При поглощении электромагнитного излучения атомы переходят из основного состояния в возбужденное (рис. 33, б). Предварительно переводят пробу в атомное состояние, а затем измеряют ослабление интенсивности излучения, обусловленное его поглощением свободными атомами определяемого элемента (рис. 53).

Основой измерений служит закон излучения Кирхгофа, согласно которому элемент поглощает излучение той же длины волны, которое он испускает в возбужденном состоянии.

Доля поглощенного излучения пропорциональна концентрации атомов данного элемента и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (39, 43), где k – атомный коэффициент абсорбции, зависящий от природы поглощающего атома и энергии фотона (ν или λ), ℓ – толщина поглощающего слоя плазмы и C – концентрация поглощающих атомов.



I_n – интенсивность испускания резонансной* линии;

I_a – интенсивность поглощения (абсорбции);

а – спектр испускания катодной лампы (атомы материала катода поглощают энергию и возбуждаются, испуская характеристическое излучение – 1; остальные линии (2) – линии газа-наполнителя лампы);

б – поглощение резонансной линии атомами определяемого вещества в атомизаторе;

в – спектр после прохождения излучения через атомизатор (интенсивность излучения уменьшается за счет поглощения);

г – спектральная ширина щели монохроматора (D) – отсекает лишние линии; выделяет из спектра испускания атома линию, поглощение которой необходимо измерить;

д – резонансная линия на приемнике;

е – регистрируемый спектр.

Примечание – Резонансная* линия – линия, которая соответствует переходу между основным состоянием и первым возбужденным уровнем

Рисунок 53 – Схема устройства и принцип действия атомно-абсорбционного спектрометра

Это уравнение справедливо лишь для монохроматического излучения и в отсутствие химических и физических помех. Поэтому измерения проводят при постоянных условиях: стабильной работе источника излучения и распылителя; постоянной температуре пламени или графитовой кюветы и постоянном давлении.

Для количественных определений можно использовать как *метод градуировочного графика*, так и *метод добавок*.

Средства измерений. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра приведены на рис. 53 (они аналогичны схеме прибора, используемого в абсорбционной спектроскопии, представленного ранее на рис. 41, однако источники излучения (а) и атомизации (б) пространственно разделены).

При выборе *источника первичного излучения* необходимо учитывать закон Кирхгофа, поэтому наиболее подходящими источниками излучения являются полые катодные лампы, в которых материалом для катода служит определяемый элемент, следовательно, для каждого элемента требуется специальная катодная лампа. Данный способ рентабелен лишь для серийных анализов. Наиболее часто применяют многоэлементные катодные лампы и лазеры.

В качестве *источника атомизации* можно использовать пламя. Оно выполняет функции не только атомизатора, но и кюветы. Однако недостаточно высокая чувствительность ($1 - 30$ мкг/мл) и др. ограничения пламенных атомизаторов стимулировали развитие *электротермических атомизаторов* (ЭТА). Они могут быть различных конструкций: графитовые кюветы, печи, стержни; тигли, проволока и другие конструкции из тугоплавких металлов, нагреваемых током.

Характеристики метода. Использование электротермических атомизаторов позволило понизить *пределы обнаружения* до $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Абсолютные значения пределов обнаружения при этом составляют $10^{-11} - 10^{-14}$ г. Это поставило ААС в ряд наиболее чувствительных методов. В то же время, метод позволяет определять и высокие концентрации элементов.

Применение ЭТА расширило спектральный диапазон измерений (и соответственно круг определяемых элементов) до вакуумной УФ-области, что невозможно в пламенных методах.

ААС позволяет проводить количественные определения более 60 металлов и некоторых неметаллов в веществах различной природы:

примесях и микропримесях неорганических веществ; технических материалах; нефти и нефтепродуктах; продуктах органического синтеза; пищевых продуктах и фармацевтических препаратах; объектах окружающей среды (воде, почве) и др.

Важным достоинством ААС является также высокая *избирательность*, т.к. число линий в спектре невелико и практически отсутствует их наложение.

Метод *экспрессен*, результаты хорошо *воспроизводимы* – *погрешность* не превышает 1 – 4 %.

К *недостаткам метода* можно отнести:

- трудности осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения;
- сложность и достаточно высокая стоимость оборудования;
- диапазон определяемых концентраций существенно *уже*, чем в других методах атомной спектроскопии.
- необходимость перевода пробы в растворенное состояние, что связано с затратами времени и усилий при анализе твердых проб.

2.3 Эмиссионная спектроскопия

Метод, основанный на использовании явления *испускания электромагнитного излучения* свободными атомами или ионами определяемого вещества, называется методом *атомно-эмиссионной спектроскопии* (АЭС). Таким образом, эмиссионная спектроскопия основана на измерении энергии испускаемого излучения.

Историческая справка. Тот факт, что при внесении в пламя горелки крупинки вещества, содержащего хотя бы немного бора, пламя становится зеленым, натрия - желтым, стронция - красным, галогенов на медной проволочке (кроме *F*) - зеленым был известен еще в 19 веке. Это использовали при обнаружении перечисленных элементов. Окрашенное пламя настолько красиво, что это явление давно применяли в производстве фейерверков. А знаменитый немецкий химик Роберт Бунзен (изобретатель лабораторной газовой горелки) в конце своей деятельности занялся поиском новых цветных «огней» и ... изобрел спектральный метод. Речь идет об эмиссионном анализе, применением, в основном, для неорганических объектов – как земных, так и небесных. По спектрам излучения звезд проводят элементный анализ их поверхности.

Если веществу сообщить достаточную энергию, то электроны атомов перейдут в возбужденное состояние (рис. 33 б, *I*). Через $\sim 10^{-8}$ секунды электроны спонтанно возвратятся на нижерасположенные энергетические орбитали (рис. 33 б, *III*). При этом избыточная энергия

будет испускаться в виде *дискретных* и *характеристических* для каждого вида атомов электромагнитных колебаний в видимой и УФ-областях спектра. Полученные спектры носят линейчатый характер. Их используют для определения природы и количества отдельных элементов в пробе.

Каждый элемент проявляет набор линий (спектр), специфичный для данного элемента. Чем выше атомный номер элемента, тем сложнее спектр. В спектре простейшего элемента – водорода (*H*) наблюдается 21 линия. А спектр железа (*Fe*) состоит из ~5000 линий.

В спектрах различают линии:

- *характеристические* – присущие только данному элементу. *Характеристическими* могут быть не только линии, но и целые спектры. При идентификации спектральных линий их сравнивают с линиями спектра железа, принимаемого за эталон;

- *резонансные* – соответствующие резонансным переходам (см. выше); это наиболее яркие линии в спектре;

- *«последние»* – исчезающие при уменьшении концентрации элемента последними; их используют для *идентификации элементов* с помощью атласов спектральных линий.

Для количественных определений используют интенсивность спектральной линии, которая связана с концентрацией элемента в пробе *уравнением Ломакина-Шайбе*:

$$I = a \cdot C^b, \quad (47)$$

где *I* - интенсивность спектральной линии (относительная интенсивность);

C - концентрация элемента в пробе (относительная концентрация $C_{в-ва}/C_{вн.ст.}$);

a - величина, зависящая от источника возбуждения и свойств пробы;

b - коэффициент самопоглощения (явление самопоглощения связано с поглощением части излучаемой энергии невозбужденными атомами).

Обработку данных обычно проводят с использованием *метода внутреннего стандарта*. При этом интенсивность спектральной линии определяемого элемента измеряют относительно интенсивности линии элемента сравнения с известной / постоянной концентрацией (внутреннего стандарта). Они образуют *гомологическую пару* линий. Необходимость применения этого метода

связана с зависимостью интенсивности от ряда неконтролируемых процессов (условия атомизации и возбуждения). В качестве внутреннего стандарта используют основной компонент пробы или компонент, специально вводимый в пробу, количество которого известно или постоянно.

Сложный характер связи между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента в пробе может быть представлен графически (рис. 54). Кривая имеет два прямолинейных участка – в области малых и больших концентраций атомов.

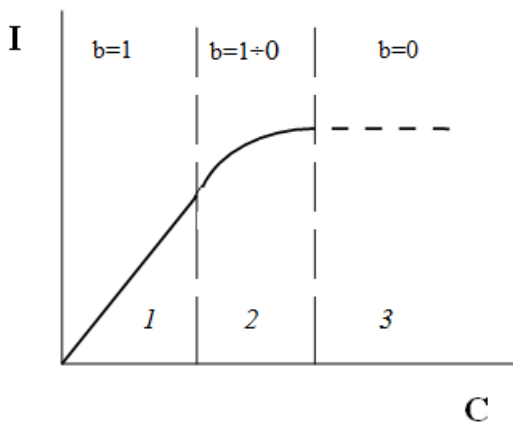


Рисунок 54 –
Кривая зависимости
интенсивности
спектральной линии от
концентрации атомов в
плазме

При малых концентрациях элемента интенсивность спектральной линии прямо пропорциональна концентрации (рис. 54, *область 1*). В этой области коэффициент самопоглощения в уравнении Ломакина-Шайбе (b) равен 1, а само уравнение имеет вид:

$$I = a \cdot C.$$

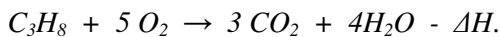
В *области 2* (рис. 54) интенсивность растет с увеличением концентрации медленнее, чем в *области 1*. В этой области: $b = 1 \div 0$ или $0 < b < 1$. При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность линии достигает предела (*область 3*). В этой области $b = 0$. Эта область непригодна для количественных определений. В целом уравнение Ломакина-Шайбе пригодно для проведения количественных определений, поскольку практически всегда можно подобрать условия, при которых a и b будут постоянными величинами. Таким образом, в ограниченном интервале концентраций можно использовать линейную зависимость между I и $\lg C$.

Средства измерений. Основные узлы атомно-эмиссионного спектрометра аналогичны приведенной схеме прибора на рис. 53. Если в абсорбционной спектроскопии излучение какого-либо источника проходит через образец, то в эмиссионной спектроскопии *источником излучения является сам образец*. Для этого вещество должно перейти в возбужденное состояние, при возвращении из которого испускается излучение. В АЭС используют следующие способы атомизации и возбуждения для анализа твердых проб: электрическую дугу, искру, лазер; а для анализа растворов: пламя и индуктивно-связанную плазму (ИСП).

Испускаемое образцом излучение проходит через *монохроматор* и попадает на *детектор*. Аналитический сигнал от детектора усиливается и регистрируется соответствующим устройством.

Пламенно-эмиссионная спектроскопия (фотометрия пламени). В этом методе в качестве источника возбуждения используют *пламя*.

Пламя представляет собой экзотермическую реакцию между двумя (и более) элементами (соединениями) в газообразной форме, одно из которых является горючим (пропан, ацетилен), а другое – окислителем (воздух - кислород, оксид азота N_2O):



Вследствие невысокой температуры (~ 2000 – 3000 К) в пламени излучают легко- и среднеионизирующиеся элементы: щелочные и щелочноземельные металлы. Спектры этих элементов состоят из небольшого числа резонансных линий.

Пробу впрыскивают в пламя горелки в виде аэрозоля, где она десольватируется, испаряется, диссоциирует, и затем атомизируется, прежде чем будет возбуждена (рис. 52).

Интенсивность излучения атомами пропорциональна их концентрации в пламени, которая в свою очередь пропорциональна концентрации ионов в растворе (уравнение Ломакина-Шайбе). Для количественных определений обычно применяют *метод градуировочного графика*.

Если известен интервал линейной зависимости I от C , то можно воспользоваться *методом ограничивающих растворов*, суть которого сводится к следующему. Для измерений выбирают два эталона: один – с несколько меньшей концентрацией (C_1), другой – с большей концентрацией (C_2), чем в испытуемом растворе (C_X), т.е. $C_1 < C_X < C_2$.

Затем измеряют их интенсивность: I_1 , I_2 , I_X . Содержание вещества в испытуемом растворе находят по формуле:

$$C_X = C_1 + [(C_2 - C_1) \cdot (I_X - I_1) / (I_2 - I_1)].$$

Если состав образца неизвестен или отличается от эталона, то используют *метод добавок*.

Пламенная АЭС практически повсеместно замещена пламенной ААС. Метод применяют, главным образом, для определения микроколичеств *щелочных* и *щелочноземельных* металлов. Для них *предел обнаружения* находится в диапазоне 0,001 – 1 мкг/мл.

К *достоинствам метода* следует отнести простоту обращения, доступность, низкую стоимость топлива и окислителя.

Основными *ограничениями* метода являются:

- сильное влияние матричных эффектов,
- необходимость учета собственного излучения пламени, а также перевода пробы в растворенное состояние.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Плазма представляет собой газ, в котором атомы (X), возбуждаемые мощным высокочастотным полем, находятся в ионизированном состоянии:

$$X = \sum X^{n+} + \sum n\bar{e}.$$

Она образуется в результате индукционного нагрева газа, чаще всего одноатомного инертного газа – аргона (Ar). Температура плазмы достигает значений от 6000 до 10000 К. Плазма передает часть этой энергии пробе, что приводит к атомизации и возбуждению последней. При таких высоких температурах большинство элементов присутствуют в виде ионов. В спектре получаются как ионные, так и атомные линии, причем ионные линии, обычно, обеспечивают лучшую чувствительность.

Основные *достоинства* спектроскопии с ИСП:

- возможность определения практически *всех элементов* периодической системы (~ 70 – 80 элементов), причем *одновременно* можно определять 20 – 40 элементов;
- линейность градуировочных графиков *до 6 порядков концентраций*, что позволяет определять как основные компоненты, так и следовые количества *по единым графикам*;
- возможность *автоматизации*, компьютерного управления;

- низкие *пределы обнаружения* (на 1–2 порядка ниже по сравнению с другими источниками возбуждения – 0,0001–0,05 мкг/мл);
- хорошая *воспроизводимость* результатов (*относительная погрешность* 0,1 – 1%).

Правильность результатов обеспечивается малой систематической погрешностью и высокой стабильностью плазмы.

Недостатки связаны с некоторыми спектральными помехами, обусловленными большим количеством линий (особенно в спектрах Fe, Co, U), принадлежащих атомам, однозарядным и двухзарядным ионам.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с использованием лазера.

При данном способе атомизация и возбуждение пробы производится *лазерным* потоком. Иногда в качестве дополнительного источника энергии используют *электроразряд*. Особенностью метода является то, что метод позволяет исследовать малые поверхности (до 50 мкм в диаметре).

Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Метод АЭС используют для количественного определения элементов от *Li* до *Bi*. Причем возможно одновременное определение нескольких элементов.

Метод является непревзойденным в контроле процесса производства стали из-за *скорости* и *воспроизводимости* анализа.

Комбинация эмиссионного метода с другими позволяет повысить эффективность определения. Например, метод, в котором разделение компонентов производится хроматографически, а в роли детектора выступает АЭ-спектрометр, пригоден как для элементселективного определения пестицидов в сточных водах, так и для анализа фосфорорганических соединений.

АЭС применяется для анализа выхлопов двигателей внутреннего сгорания. Важная область применения – сквозной контроль чистоты веществ на предприятиях различного профиля. Так на предприятиях нефтехимической промышленности используют экспрессный и высокочувствительный метод анализа следовых количеств летучих веществ в сырье, промежуточных веществах и продуктах, включая высокочистые растворители.

АЭС с ИСП применяют для анализа любой пробы, которую можно перевести в раствор: металлов и сплавов, природного сырья и материалов, биологических и клинических проб,

сельскохозяйственных и пищевых проб, материалов для электроники, металлов износа в маслах, высокочистых химических реагентов и т.д.

2.4 Флуоресцентная спектроскопия

Методы молекулярной люминесценции – методы, в которых излучение поглощается молекулярными частицами и снова излучается при другой длине волны.

Люминесценция возникает после поглощения образцом энергии возбуждения. Молекула образца, поглощая энергию потока электромагнитного излучения (в случае *фотолюминесценции*), сначала переходит в возбужденное состояние. Возбуждение протекает очень быстро – 10^{-15} с. Рассмотрим процессы, происходящие в молекулах более детально (рис. 33, *II*). Если переход заканчивается на каком-либо колебательном подуровне возбужденного уровня E_1 (например, на подуровне ν_2^*), то затем происходит быстрый безызлучательный переход на самый низкий возбужденный уровень E_1 . При этом избыток энергии выделяется в виде тепла (рис. 33, волнистая стрелка IV).

Далее происходит возвращение молекулы на любой колебательный уровень основного состояния, которое может протекать по-разному:

1) молекула может передать оставшуюся энергию возбуждения при столкновении – соседним молекулам, например, молекулам растворителя. Этот безызлучательный процесс называется колебательной релаксацией (рис. 33, волнистая стрелка V) и происходит за $\sim 10^{-10}$ секунды;

2) эта энергия может излучаться снова (происходит реизлучение). Процесс ее испускания в виде излучения большей длины волны носит название «люминесценция» (рис. 33, VI и VII). Излучение возникает спустя $\sim 10^{-6} - 10^{-8}$ секунды.

Кратковременную люминесценцию, затухающую сразу после прекращения ее возбуждения, называют *флуоресценцией*.

Длительную люминесценцию, продолжающуюся некоторое время после возбуждения (от 10^{-4} до 10 секунд и более), называют *фосфоресценцией*. Длины волн излучения фосфоресценции больше, чем в случае флуоресценции.

Молекулярная флуоресцентная спектроскопия. Метод, основанный на измерении интенсивности излучения, возникающего в

результате поглощения молекулярной средой электромагнитного излучения другого оптического диапазона, называется методом *молекулярной флуоресцентной спектроскопии* (МФС).

Таким образом, в основе флуориметрического метода лежит явление флуоресценции веществ, облученных УФ-излучением. Измерение интенсивности испускаемого излучения видимого диапазона позволяет получить спектры флуоресценции – оптически возбужденные электронные спектры испускания молекул.

Отличительной особенностью спектров флуоресценции является то, что интенсивность флуоресценции зависит от интенсивности источника возбуждения, т.е. от мощности поглощенной энергии.

В качестве примера на рис. 55 представлены спектры поглощения и флуоресценции перилена.

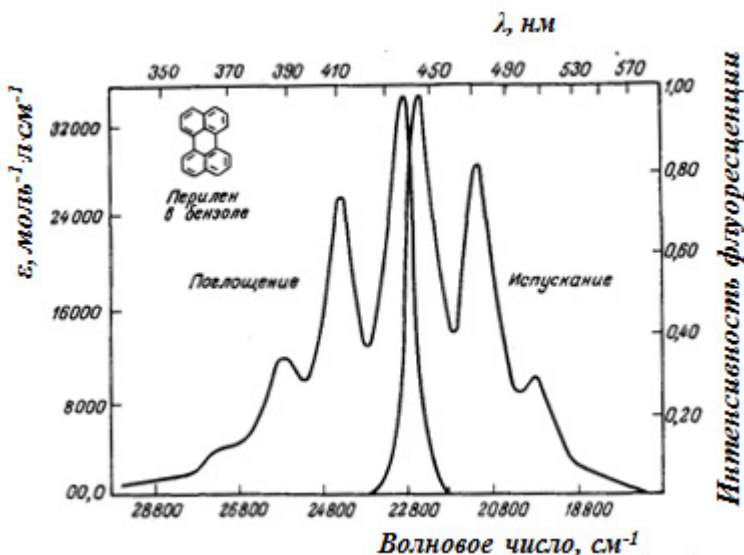


Рисунок 55 – Спектры поглощения и флуоресценции перилена

Из рисунка 55 можно выявить отличия в спектрах флуоресценции и поглощения:

1) полосы флуоресценции располагаются при бóльших длинах волн, нежели соответствующие полосы поглощения (*закон Стокса и Ломмеля*);

2) при этом наблюдается частичное перекрытие этих спектров (*антистоксовская область*);

3) полосы флуоресценции являются зеркальным отражением полос поглощения (*правило зеркальной симметрии Левина*).

Наблюдаемые явления находят следующее объяснение.

Сдвиг полосы флуоресценции в область более длинных волн, характеризующихся меньшей энергией, объясняется потерей энергии в ходе безызлучательного процесса (ее выделение в виде тепла). Поскольку ΔE_1 и $\Delta E_4 < \Delta E_2$ (нумерация соответствует нумерации длин волн на рис 33), следовательно, λ_1 и $\lambda_4 > \lambda_2$.

Перекрытие спектров связано с тем, что даже при комнатной температуре верхние колебательные подуровни основного состояния в некоторой степени заселены электронами; поэтому при поглощении электромагнитного излучения возможны переходы с любого из них на нижний колебательный подуровень возбужденного состояния (ν_0 уровня E_1 - рис. 33, III). Следовательно, часть испускаемого излучения будет наблюдаться в более коротковолновой области, чем самое длинноволновое поглощение: λ_1 и $\lambda_4 < \lambda_3$. Флуоресценцию более коротковолновую, чем возбуждающий свет, называют антистоксовской, а более длинноволновую – стоксовской.

Форма полос поглощения и флуоресценции определяется распределением колебательных уровней основного и возбужденного состояний. Это распределение часто одинаково для обоих состояний (основного и возбужденного), поэтому спектр флуоресценции зеркально симметричен спектру поглощения.

Процесс фосфоресценции отличается от флуоресценции длительностью (до 10 секунд) и сдвигом максимума в область более длинных волн.

Основные характеристики флуоресценции. Одной из важнейших характеристик излучательных процессов является квантовый выход. *Квантовый выход* (φ) – отношение числа квантов, испущенных возбужденной молекулой/атомом, к числу поглощенных квантов:

$$\varphi = (h \cdot \nu)_{\text{исп.}} / (h \cdot \nu)_{\text{погл.}}$$

Для флуоресценции это может быть представлено уравнением:

$$\varphi_{fl} = I_{fl} / I,$$

где I_{fl} и I - интенсивность флуоресценции и поглощения света, соответственно.

С учетом уравнения Бугера-Ламберта-Бера и последующих преобразований получаем:

$$I_{fl} = k \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot \ell \cdot C \cdot \varphi_{fl}, \quad (48)$$

где k – коэффициент пропорциональности;
 φ_{fl} – квантовый выход флуоресценции;
 ε – коэффициент поглощения;
 ℓ – длина поглощающего пути;
 C – концентрация флуоресцирующего вещества;
 I_{fl} – интенсивность флуоресценции;
 I_0 – интенсивность падающего излучения.

Полученное уравнение (48) подтверждает высказанное выше утверждение, что интенсивность флуоресценции зависит от интенсивности источника возбуждения, т.е. от мощности поглощенной энергии.

Поскольку все величины в правой части уравнения, кроме C , в условиях измерений постоянны, измеряемое значение I_{fl} зависит только от концентрации вещества:

$$I_{fl} = K \cdot C. \quad (49)$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества (рис. 56, область 1).

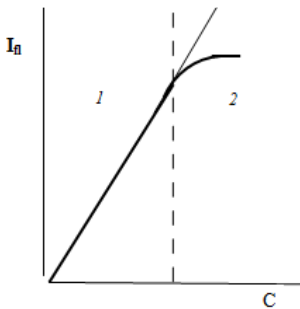


Рисунок 56 –
Градуировочный график

Однако в области относительно высоких концентраций (рис. 56, область 2) наблюдается явление *концентрационного тушения флуоресценции*: интенсивность падает вследствие безызлучательного переноса энергии от возбужденных частиц к другим молекулам при их столкновении, т.е. в результате сильного поглощения испускаемого излучения раствором. Концентрационное тушение обуславливает верхний предел диапазона определяемых концентраций $\sim 10^{-4}$ М.

Чувствительность метода в $10^3 - 10^5$ раз выше, чем в молекулярной абсорбционной спектроскопии. Это связано с тем, что в отличие от МАС, где измеряют разность двух сигналов I_0 и I_l , - в МФС измеряют сам сигнал I_f .

Высокая интенсивность флуоресценции объясняет низкий *предел обнаружения* метода, составляющий 10^{-7} % и даже 10^{-8} %. В идеальных условиях $C_{min,P}$ достигает 10^{-12} М.

Воспроизводимость флуориметрических определений составляет порядка 5%.

Кроме того, этот метод весьма *селективен*, поскольку флуоресцирует меньшее число соединений, чем, например, поглощает.

Стоимость приборов ниже стоимости конкурирующих по чувствительности атомно-абсорбционных спектрофотометров.

В методах флуоресцентной спектроскопии (ФС) чаще используется принципиальная блок-схема прибора, изображенная на рис. 57. Такая схема позволяет принимать и измерять испускаемое излучение под прямым углом к вызывающему возбуждение потоку. Это необходимо, чтобы уменьшить помехи от рассеянного или отраженного излучения.

Схема прибора, используемого в флуоресцентной спектроскопии включает два *монохроматора*. Первый разлагает излучение источника и выделяет определенную узкую полосу длин волн, необходимую для получения флуоресценции. Второй монохроматор разлагает флуоресцентное излучение и используется для изучения зависимости его интенсивности от длины волны или частоты, т.е. для получения спектра флуоресценции.

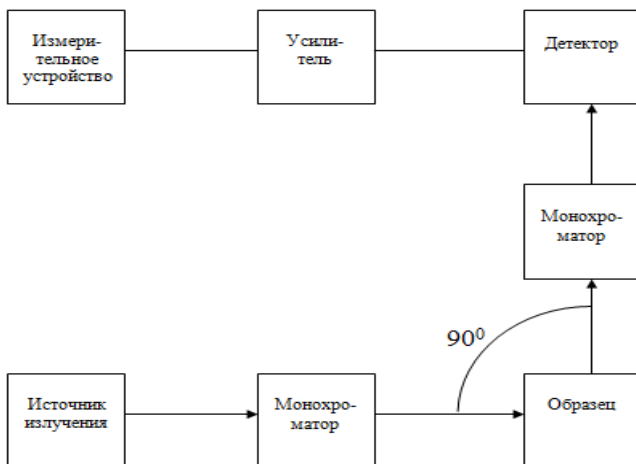


Рисунок 57 – Принципиальная схема прибора, используемого во флуоресцентной спектроскопии

Применение МФС. Метод люминесцентной спектроскопии применяется для определения большого числа минералов (например, следов урана в горных породах и природных водах), неорганических твердых люминофоров (например, твердых материалов на основе фосфатов, карбонатов, фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов – NaF и т.п.), органических и металлорганических соединений (особенно ароматических соединений). Возможность определять этим методом достаточно большой круг витаминов, гормонов, ферментов, антибиотиков и прочих биологически активных веществ имеет большое значение в контроле качества продукции фармацевтических производств; некоторых пестицидов - в экологическом контроле; углеводов нефти – в контроле нефтепродуктов.

2.5 Спектроскопия рассеяния

Турбидиметрический и нефелометрический методы

При прохождении света через дисперсную гетерогенную систему (взвесь малорастворимого вещества и др.) может происходить ослабление падающего светового потока в результате его рассеяния (рис. 58).

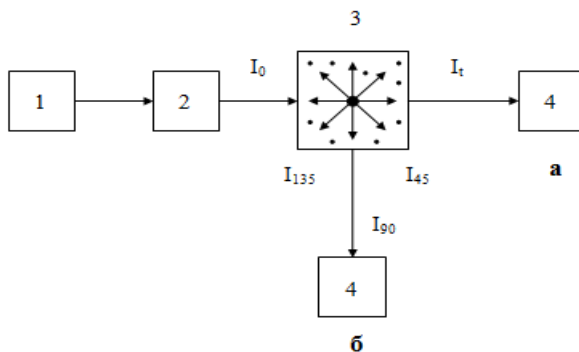


Рисунок 58 – Принцип измерений в спектроскопии рассеяния:

а – турбидиметрия, б - нефелометрия

1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – кювета с образцом;

4 – приемники излучения (детекторы);

I_0 , I_t – интенсивности падающего и прошедшего излучения; I_{45} , I_{90} , I_{135} и т.д. – интенсивности излучения, рассеянного под разными углами

Метод, основанный на измерении ослабления интенсивности падающего излучения, называют *турбидиметрией*, а основанный на измерении интенсивности рассеянного излучения, - *нефелометрией* (*нефелометрическим*).

Турбидиметрический метод. Если, измеряя интенсивность прошедшего излучения, принять рассеянный свет за «условно поглощенный», то можно получить соотношение, аналогичное закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$S = \lg I_0/I_t = k \cdot b \cdot N, \quad (50)$$

где S - мутность (величина, соответствующая оптической плотности);

I_0 и I_t – интенсивности падающего и прошедшего излучения;

k – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом мутности*;

N - число рассеивающих частиц, которое может быть заменено концентрацией (C) определяемого вещества, моль/л: $S = k' \cdot b \cdot C$;

b - длина пути, см.

Коэффициент мутности зависит от диаметра частиц, длины волны (λ) возбуждающего излучения, показателей преломления (n) частиц и растворителя и т.д.

Уравнение (50) справедливо для разбавленных суспензий с частицами одинаковых размеров, которые меньше длины волны

излучения (λ). Содержание вещества может быть определено по градуировочному графику или сравнением со стандартом. Для турбидиметрических измерений можно использовать как фотоколориметр, так и спектрофотометр.

Прецизионность (воспроизводимость) результатов, полученных этим методом, составляет около 5%.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности излучения, рассеянного частицами дисперсной фазы, находящимися в растворе.

Интенсивность излучения, рассеиваемого под определенным углом (I), связана с концентрацией и другими переменными величинами соотношением:

$$I = k_{\alpha} \cdot C \cdot I_0, \quad (51)$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения; C – концентрация;

α – угол, под которым проводят измерения;

k_{α} – эмпирическая константа системы, характерная для данного вещества, зависящая от конструкции прибора и длины волны.

Уравнение (51) справедливо для частиц одинаковых размеров, которые меньше длины волны падающего излучения.

Для измерения интенсивности рассеянного света используют приборы – нефелометры. Их конструкция мало отличается от конструкции фотоколориметров. В качестве нефелометра можно применять любой флуориметр, поскольку их конструкции идентичны. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

Относительная погрешность нефелометрических определений составляет 5 – 10 %.

Нижняя граница определяемых содержаний: $10^{-4}\%$.

Чувствительность в нефелометрии значительно выше, чем в турбидиметрии. Более высокая чувствительность объясняется измерением самого аналитического сигнала (I), а не относительной величины ($\lg(I_0/I)$). Это позволяет определять не только концентрации и размер частиц, их форму, характер взаимодействия, но и другие свойства.

Нефелометрия применяется, главным образом, для исследования коллоидных растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) в контроле производства полимерных материалов. Метод получил широкое распространение в биохимических лабораториях (в анализе

белковых и др. природных веществ) (например, в практике медицинских исследований, для контроля качества пищевых продуктов). Его используют для контроля мутности питьевой воды на водопроводных станциях. Дым и туман хорошо видны благодаря светорассеянию, поэтому метод применяют для контроля за загрязнением воздуха.

Автоматические *сигнализаторы мутности* применяют для контроля жидких сред в технологических процессах химической, целлюлозно-бумажной, металлургической и др. отраслей промышленности. С их помощью осуществляют сигнализацию предельных значений мутности контролируемой среды (отклонений мутности от допустимых значений, регламентированных условиями технологического процесса).

Для количественных определений возможно применение *турбидиметрического* и *нефелометрического (тиндалиметрического) титрования*.

В качестве титранта (R) используют стандартный раствор осадителя. Точку эквивалентности устанавливают по излому на кривой титрования, построенной в координатах:

$$S = f(V(R)) \text{ или } I = f(V(R)).$$

Для предотвращения коагуляции частиц взвеси в раствор добавляют стабилизаторы (например, желатину).

Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) – раздел спектроскопии, основанный на *рассеянии* молекулярной средой монохроматического излучения видимого и ближнего ИК-диапазона, которое сопровождается изменением его частоты.

Спектр рассеяния молекул содержит рэлеевскую линию, частота которой совпадает с частотой падающего излучения (упругое рассеяние) (рис. 59, I) и стоксовские / или антистоксовские линии с частотой, меньшей или большей частоты падающего излучения (неупругое рассеяние) (рис. 59, II и III, соответственно). Возникновение последних связано с рамановским эффектом (комбинационным рассеянием), который обусловлен следующими процессами.

Падающее излучение приводит к возбуждению колебательных уровней основного электронного состояния молекул. При этом может случиться, что энергия кванта падающего излучения будет меньше энергии электронного возбуждения молекулы E_1 . Тогда молекула переходит в короткоживущее виртуальное состояние R (рис. 59) и возвращается спустя 10^{-12} секунды либо в исходное (I), либо в низшее (III) или высшее (II) состояние. Испускаемый при этом фотон будет иметь соответственно меньшую (II) или большую (III) частоту по сравнению с частотой падающего излучения (ν_1).

Таким образом, бóльшая часть излучения остается без изменения, а очень небольшая доля ($\sim 10^{-5}$) рассеивается симметрично по обе стороны от ν_1 . Возникающие стоксовы и антистоксовы линии расположены симметрично относительно линии источника и представляют спектр КР (рис. 60). СКР является одним из видов эмиссионной спектроскопии.

Метод СКР часто рассматривают совместно с ИКС, поскольку в основе каждого из них лежат колебательные переходы в молекулах, и получаемая в обоих случаях структурная информация дополняет друг друга. Совокупность методов особенно эффективна при исследовании молекул, имеющих центр симметрии. Колебания в таких молекулах

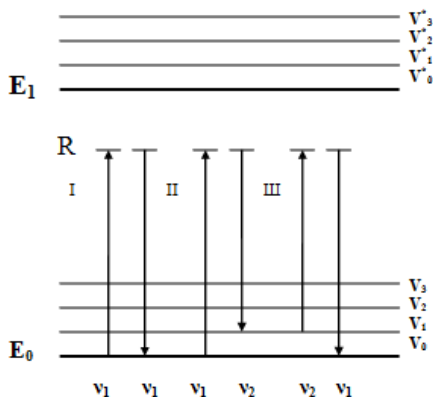


Рисунок 59 – Схема электронных и колебательных уровней для КР-переходов в молекулах

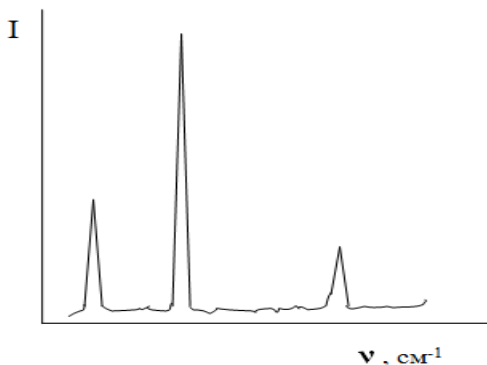
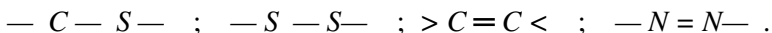


Рисунок 60 – Типичный КР-спектр

активны либо в ИК-, либо в КР-спектрах. Причем КРС отличается более высокой избирательностью, нежели ИКС. Так в КР-спектре весьма активны поляризуемые связи, которые слабо поглощают в ИК-диапазоне:



Таблицы групповых частот содержатся в спектральных библиотеках. Их используют при идентификации неизвестных соединений.

СКР является важным методом структурного анализа органических веществ. Это особенно важно для анализа смесей изомеров, которые нельзя различить другими спектроскопическими методами. СКР применяют для анализа биологических систем, причем возможно изучение малых объемов: конформационные изменения белков, нуклеиновых кислот и пептидов; определение степени окисления железа, связанного в комплекс с гемоглобином и др. Метод применяют и для структурного анализа неорганических соединений: хелатов металлов и ионов в водных растворах. Наиболее часто данный метод находит применение для промышленного анализа полимеров, полупроводников и пищевых продуктов.

Для количественных определений обычно используют линейные зависимости интенсивности колебательной полосы в спектрах комбинационного рассеяния от концентрации, однако пределы обнаружения веществ в СКР относительно высоки.

Вопросы для самоподготовки к разделу 2 (2.1 – 2.5)

1. Расскажите о классификации спектроскопических методов анализа.
2. Сформулируйте основной закон молекулярной спектроскопии. Поясните смысл входящих в него параметров.
3. Сформулируйте ограничения применимости закона Бугера-Ламберта-Бера.
4. Начертите принципиальную блок-схему приборов для молекулярной абсорбционной спектроскопии и дайте характеристику основных узлов.
5. Дайте характеристику источникам излучения, применяемым в молекулярной абсорбционной спектроскопии.
6. Приведите общий вид электронного спектра поглощения и его параметры, используемые в анализе.
7. Расскажите о природе возникновения спектров в УФ-, видимой и ИК-областях.
8. Сформулируйте закон аддитивности светопоглощения. Какое значение имеет это явление в молекулярной спектроскопии?
9. В чем состоит сущность спектрофотометрического анализа? Назовите преимущества этого метода по сравнению с фотокolorиметрией.
10. Как правильно выбрать оптимальные условия для фотометрических измерений?
11. Расскажите о способах количественного анализа, используемых в молекулярной абсорбционной спектроскопии.
12. Как проводится качественный анализ в молекулярной спектроскопии?
13. Расскажите о методах атомной спектроскопии. В чем принципиальное различие атомной эмиссионной и абсорбционной спектроскопией?
14. Опишите природу происхождения атомных эмиссионных спектров. Какие источники возбуждения используются для их получения?
15. В чем состоит сущность метода пламенной фотометрии? Охарактеризуйте аналитические возможности метода.
16. На чем основан качественный анализ в атомной эмиссионной спектроскопии? Дайте понятие «резонансных» и «последних» спектральных линий.
17. Как проводится количественный анализ в атомной эмиссионной и абсорбционной спектроскопии?
18. В чем состоит сущность флуоресцентной спектроскопии. Назовите области ее применения.
19. Приведите схему прибора, используемого в флуоресцентной спектроскопии, и объясните принцип ее работы.
20. Расскажите о методах спектроскопии рассеяния. В чем принципиальное различие турбидиметрии и нефелометрии?
21. В чем состоит сущность метода спектроскопии комбинационного рассеяния?

2.6 Рентгеновская и электронная спектроскопия

Обе формы энергии рентгеновских лучей и потока электронов вызывают одинаковые эффекты:

- выбивание электронов с внутренних орбит атомов образца-мишени с образованием вакансий;
- затем следует релаксация (возвращение к начальному состоянию). Релаксация может проявляться в виде вторичного излучения:
- в рентгеновской спектроскопии этому соответствует переход электронов с удаленных орбит на вакантные с излучением энергии в виде кванта рентгеновского излучения;
- в электронной спектроскопии этому соответствует, например, испускание оже-электронов.

В рентгеновской и электронной спектроскопии информация поступает от поверхности образца. Она зависит от состава (матричный эффект) и состояния поверхности образца.

Рентгеновская спектроскопия

Возбуждение рентгеновского спектра осуществляется ускоренными электронами или рентгеновскими лучами в рентгеновской трубке.

Рентгено-эмиссионная спектроскопия

Метод рентгено-эмиссионной спектроскопии (РЭС) основан на измерении интенсивности испускаемого рентгеновского излучения. Для этого образец помещают на анод (мишень) рентгеновской трубки.

Ускоренные электроны вызывают выбивание электронов с внутренней орбиты, которое сопровождается переходом на образующиеся вакансии электронов с удаленных орбит. В результате происходит испускание (эмиссия) рентгеновского излучения.

Рентгеновская спектроскопия позволяет определять природу и количество составных частей пробы по характерным спектрам (характеристическим линиям) (см. рис. 61).

В основе *качественного обнаружения* (идентификации) элементов пробы лежит закон Мозли: частота рентгеновской линии (ν) пропорциональна квадрату атомного номера элемента (Z):

$$\nu \sim Z^2$$

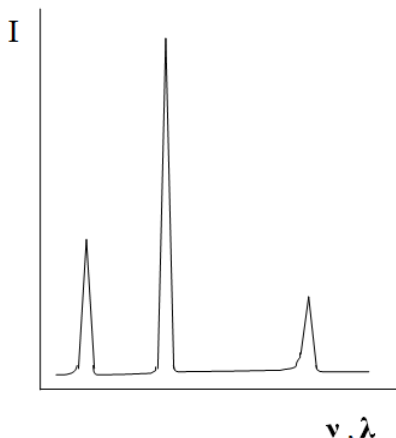


Рисунок 61 – Типичный рентгеновский спектр

Определив длину волны (частоту) рентгеновского излучения, можно рассчитать атомный номер элемента, входящего в состав пробы.

Количественные определения основаны на измерении интенсивности (I) характеристических линий.

Разновидностью РЭС является *рентгеноспектральный (электронно-зондовый) микроанализ (ЭЗМА)*. Он объединяет рентгеновскую спектрометрию и электронную микроскопию (рис. 62). Это метод локального анализа.

Пучок электронов (электронный зонд) (3), выходящий из электронной пушки (1), фокусируется электромагнитами (2) на поверхности образца (~ 1 мкм).

После многократного сканирования поверхности излучение, возникающее в образце, анализируется рентгеновским спектрометром.

Абсолютные и относительные пределы обнаружения $10^{-12} - 10^{-16}$ г и $10^{-1} - 10^{-3}$ % при объеме пробы $1-20$ мкм³ или даже $0,1 - 10$ мкм³. Относительное стандартное отклонение метода при количественных определениях не превышает 0,05.

Метод применяют для контроля поверхности образцов, для определения состава микровключений и распределения элементов в тонких слоях, а также для фазового анализа твердых веществ и др.

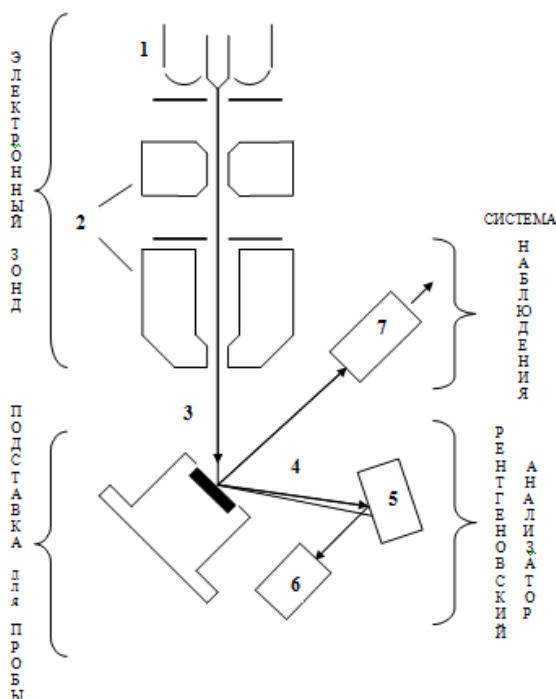


Рисунок 62 – Схема электронно-зондового анализатора

1 – электронная пушка; 2 – электромагнитные конденсорные линзы; 3 – электронный пучок (электронный зонд); 4 – рентгеновское излучение; 5 – монохроматор; 6 – детектор; 7 – микроскоп

Рентгено-абсорбционная спектроскопия

Рентгеновское излучение поглощается веществом так же, как и электромагнитное излучение других областей спектра. Зависимость степени поглощения от природы и количества поглощающего вещества описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell},$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения;

I – интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества в ℓ см;

μ – линейный коэффициент поглощения (доля энергии, поглощенной слоем данного элемента толщиной 1 см).

Из-за невысокой избирательности метод не нашел широкого применения. Однако его используют при серийных определениях тяжелых элементов в образцах постоянного состава, например, свинца в бензине, серы в различных топливных маслах и др. Также его применяют для контроля толщины пищевой алюминиевой фольги в процессе прокатки.

Рентгено-флуоресцентная спектроскопия

Рентгеновские методы основаны на вторичной эмиссии рентгеновских лучей полихроматическим рентгеновским излучением в результате энергетических переходов внутренних электронов атомов. Образец облучают первичным потоком рентгеновского излучения с большей энергией, чем испускаемое образцом. Рентгеновское излучение (РИ) представляет собой электромагнитное излучение с $\lambda < 100$ нм. Для РФА часто используется область 0.17-2.00 нм (0.5-100 эВ).

Первичное РИ возникает при бомбардировке атомов заряженными элементарными частицами. Вторичное РИ (флуоресцентное) возникает при облучении образцов первичным РИ. Источниками РИ могут быть:

- 1) рентгеновская трубка;
- 2) ускорители элементарных частиц;
- 3) радиоактивные изотопы.

Рентгеновская трубка (рис. 63) представляет собой вакуумную камеру с бериллиевым окошком толщиной 0.2 мм и диаметром 20 мм, внутри которой имеется катод из вольфрама и охлаждаемый водой анод (W, Cr, Ag и др.). Разность напряжений составляет 10-75 кВ, ток – 5-60 мА, мощность – не более 3 кВт.

Электроны, испускаемые катодом, под действием приложенного напряжения ускоряются. Кинетическая энергия (E) на аноде превращается в РИ или тепло, при этом возникает характеристическое излучение материала анода. В результате рентгеновское излучение, выходящее из окна трубки, имеет спектр, представленный на рис. 64.

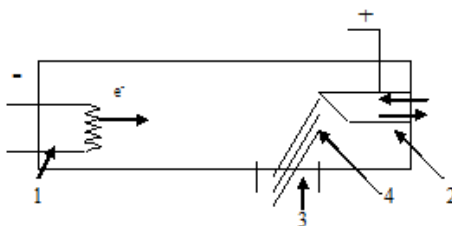


Рисунок 63- Рентгеновская трубка:

1 – катод, 2 –анод, 3 – бериллиевое окно, 4 – поток рентгеновского излучения

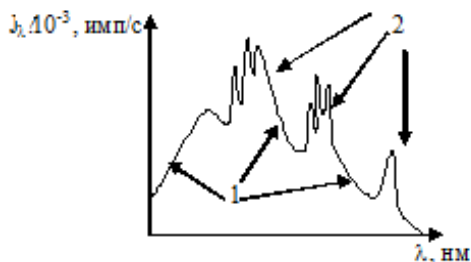


Рисунок 64 - Спектр рентгеновского излучения:

1 – тормозное излучение, 2 – характеристическое излучение

Тормозное излучение возникает за счет торможения электрона на поверхности анода, оно связано с частичным превращением энергии тормозящихся электронов в энергию излучения. Характеристическое излучение возникает при образовании вакансий в электронных оболочках и переходах электрона с одного уровня на другой.

При взаимодействии РИ с веществом происходит его рассеяние и поглощение. С внутренних орбиталей атома выбиваются электроны с образованием вакансий (дырки) в электронной оболочке. Вакансия быстро заполняется электроном с вышерасположенного уровня, при этом излучается фотон. Данный процесс называется рентгеновской флуоресценцией или характеристическим излучением. Каждый элемент имеет свой характеристический спектр флуоресцентного излучения. Переходы с одного уровня на другой, имеющие одинаковые квантовые числа, описываются уравнением Мозли:

$$\lambda = (AZ - B)^2, \quad (52)$$

где λ - длина волны, нм;

Z – порядковый номер элемента;

A, B – постоянные величины.

Из данного выражения следует, что длина волны характеристического излучения пропорциональна квадрату заряда ядра. Закон Мозли лежит в основе качественного анализа. Качественный анализ проводят путем определения длины волны, характерной для образца, и последующей идентификации с использованием справочных таблиц.

Принципиальная схема спектрометра рентгеновской флуоресценции представлена на рис. 65.

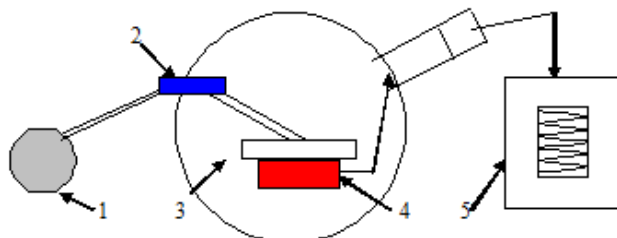


Рисунок 65- Принципиальная схема рентгено-флуоресцентного анализатора:

1 – рентгеновская трубка; 2 – образец; 3 – коллиматор (для выделения параллельного пучка излучения); 4 – анализатор; 5 – детектор (проточный, сцинтилляционный).

Первичное РИ из рентгеновской трубки (1), попадая на образец (2), вызывает вторичной РИ (флуоресцентное) элементов, входящих в состав пробы. Излучение, пройдя через коллиматор (3), попадает на кристалл-анализатор (4) (LiF , топаз), отражаясь от которого, разлагается в спектр. Излучение регистрируется счетчиком, совмещенным с гониометром (счетчик закреплен в держателе, способном перемещаться вокруг образца). В процессе измерения счетчик перемещается и регистрирует энергию излучения за определенный интервал времени. На монокристалле при определенном угле θ регистрируются только фотоны с определенной длиной волн. Этот процесс описывается уравнением Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (53)$$

где n – целое число, показывающее порядок спектра (обычно равно 1);

d – расстояние между соседними плоскостями кристалла;

θ - угол падения параллельного пучка РИ на плоскость кристалла;

От плоскости кристалла под углом θ будет отражаться излучение с длиной волны λ , удовлетворяющее условию Вульфа-Брегга. Излучение, не удовлетворяющее данному условию, рассеивается и поглощается кристаллом. Таким образом, в зависимости от величины θ данный кристалл может отражать лучи с различной длиной волны. θ изменяют поворотом плоскости кристалла – анализатора.

Детекторы, используемые в РФА, как правило, представляют собой сцинтилляционные счетчики. В качестве сцинтилляторов используют вещества, молекулы которых под действием РИ возбуждаются и, переходя в нормальное состояние, дают вспышку света, которая фиксируется фотоумножителем (*NaI*, *ZnS*).

Для идентификации отдельных элементов сначала получают полный рентгеновский спектр исследуемого образца. Он характеризуется малым числом линий, что удобно при определении близких по свойствам элементов. Затем находят наиболее интенсивные линии и, сравнивая их с известными (справочными) линиями элементов, проводят идентификацию элементов в составе образца.

Количественный анализ основан на пропорциональности между интенсивностью линии характеристического излучения и концентрацией элемента в пробе: $I = kC$. Так как на абсолютную интенсивность линии влияют условия возбуждения и другие факторы, используют относительные методы:

Метод внутреннего стандарта (введение постороннего элемента в пробу) используют при анализе многокомпонентных образцов. При этом интенсивность линии определяемого элемента измеряют по отношению к интенсивности линии другого элемента (соседнего в периодической системе с определяемым), находящегося в том же образце в известной концентрации.

Метод внешнего стандарта, который заключается в сравнении интенсивности линий образца с эталонными образцами схожего состава. Метод используют в случае, если матричный эффект невелик и им можно пренебречь.

Метод добавок (введение исследуемого элемента в пробу), используют, как правило, при выполнении единичных измерений.

Достоинствами РФА являются: экспрессность, высокая воспроизводимость, широкий диапазон определяемых концентраций

(от 10^{-4} до 100 %), возможность анализа многокомпонентных образцов без предварительного разделения. Метод позволяет анализировать объекты без их разрушения.

В качестве недостатка метода можно отметить влияние матрицы анализируемого объекта на результаты определений, что вызывает необходимость использования стандартных образцов.

2.7 Дифрактометрический метод

Дифрактометрия основана на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов в кристаллах.

При прохождении рентгеновского излучения через кристалл каждый из атомов, находящихся в кристаллической ячейке, становится источником вторичных электромагнитных волн и рассеивает их во всех направлениях θ с амплитудой $f(\theta)$, зависящей от угла рассеяния. В результате интерференции между рассеянными разными атомами волнами возникает явление дифракции. Если фазы рассеянных волн совпадают между собой (рис. 66, а), то происходит суммирование и усиление результирующей волны. Если же фазы не совпадают (рис. 66, б) - рассеянные волны гасятся.

Таким образом, дифракция есть результат рассеяния и интерференции волн, возникающей из-за различного расстояния от атомов вещества до детектора (точки наблюдения дифракции). При этом необходимо, чтобы длина волны (λ) излучения была сравнима с расстояниями между атомами (d). Этому условию соответствуют длины волн рентгеновского излучения.

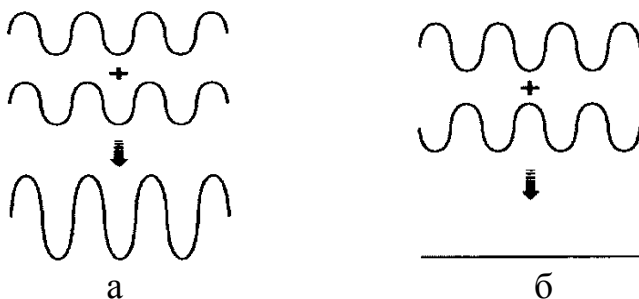


Рисунок 66- Результаты взаимодействия двух волн:
а - с совпадающей и б - несовпадающей фазами

В кристалле может быть проведено множество различных семейств плоскостей (рис. 67), и каждое из этих семейств характеризуется своей системой дифракционных пиков. Измеряя их, можно определить параметры ячейки кристалла и тип его симметрии.

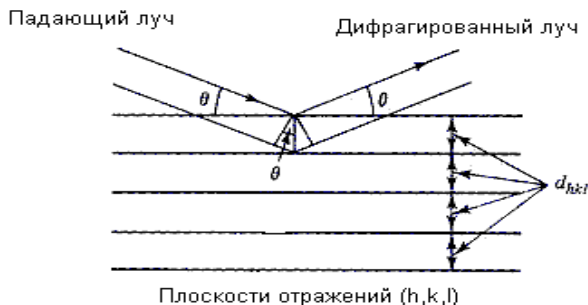


Рисунок 67 - Рассеяние рентгеновского излучения плоскостями кристалла

В результате интерференции получается дифракционная картина, которая представляет собой систему минимумов и максимумов интенсивности. Пример дифрактограммы представлен на рис. 68.

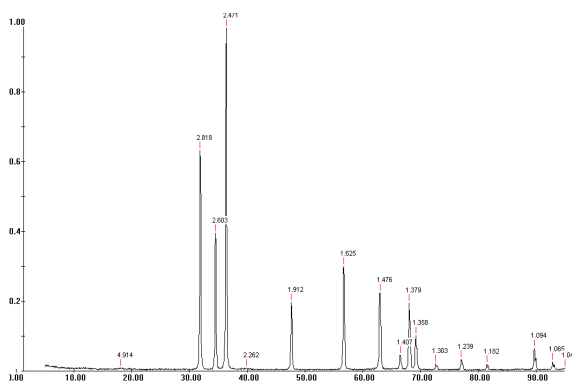


Рисунок 68 –Дифрактограмма оксида цинка

Для получения дифрактограммы необходимо, чтобы разность хода лучей (Δ), которые отражаются от различных плоскостей кристаллической решетки, составляла целое число (n), кратное длине волны используемого излучения (λ) – закон Вульфа-Брегга:

$$\Delta = n \lambda = 2d \sin \theta, \quad (54)$$

где n – порядок отражения (целое число 0,1,2,3,...);

d – расстояние между соседними плоскостями, или межплоскостное расстояние, постоянная кристаллической решетки;

θ – половина угла отклонения дифрагированных лучей от падающих лучей (угла дифракции).

Расположение дифракционных максимумов и их интенсивность связаны со структурой вещества и его химическим составом.

Таким образом, определенному набору межплоскостных расстояний для каждой фазы на рентгенограмме будет соответствовать определенная система линий (дифракционных максимумов). Относительная интенсивность этих линий на рентгенограмме зависит, прежде всего, от структуры фазы. Следовательно, определив местоположение линий на рентгенограмме (ее угол θ), и зная длину волны излучения, на котором была снята рентгенограмма, можно определить значение межплоскостных расстояний d/n по формуле (54). На рентгенограмме первая линия отвечает наибольшему межплоскостному расстоянию $d_{HKL1}=d_1$, последняя линия соответствует d_i . Для этого расстояния еще сохраняется неравенство $d_i > \lambda/2$ и согласно формуле (54) $\sin \theta < 1$, т.е. отражение еще возможно.

Определив набор d/n для исследуемого материала, и сопоставив его с известными заранее данными d/n для чистых веществ и их различных фаз, можно установить, какую фазу составляет данный материал. Данные о межплоскостных расстояниях для различных фаз можно найти в специальных таблицах, справочной литературе и в журнальных статьях. Идентификацию проводят по совпадению наиболее интенсивных линий веществ в справочной литературе с линиями исследуемого образца.

Рентгеновский количественный фазовый анализ основан на сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой или с интенсивностью линии эталонного образца, полученной на рентгенограмме или дифрактограмме (метод подмешивания эталона

или метод независимого эталона). При измерении интенсивности, проводят плавную линию фона у основания пика, от которой ведут измерение. В пределах одного пика линию фона можно считать прямой, а в большинстве случаев и горизонтальной.

Существует несколько методов количественного фазового анализа: метод гомологических пар, метод внутреннего стандарта (метод подмешивания), метод наложения и.т.д. Во всех имеющихся методах рентгеновского количественного анализа происходит сравнение интенсивностей выбранных «аналитических» линий каждой фазы.

Например, в методе внутреннего стандарта, как правило, используются порошковые образцы. В исследуемый образец подмешивается эталонное вещество в определенных весовых соотношениях. Для проведения количественного фазового анализа на рентгенограммах выбираются интенсивные близко расположенные линии образца и эталона. Соотношение интенсивностей линий образца и эталона определяется количеством анализируемой фазы в образце. Пользуясь предварительно построенным градуировочным графиком $I_{\text{эт}}^{HKL} / I_{\text{фаз}}^{HKL} = f(c_{\text{эт}} / c_{\text{фаз}})$ можно определить содержание анализируемой фазы.

Современные рентгеновские дифрактометры содержат три основных узла (рис. 69):

1. Высоковольтный источник питания, предназначенный для подвода к рентгеновской трубке высокого напряжения (до 60 кВ) и напряжения накала катода (ток трубки до 50 мА).

2. Дифрактометрический узел, состоящий из рентгеновской трубки в защитном кожухе и гониометра с блоком детектирования (счетчиком). Рентгеновский гониометр – устройство для отсчета углов поворота образца и детектора по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей. Он обеспечивает синхронный поворот образца и счетчика вокруг общей оси с требуемыми угловыми скоростями и их раздельный поворот вокруг той же оси от электромоторов или вручную.

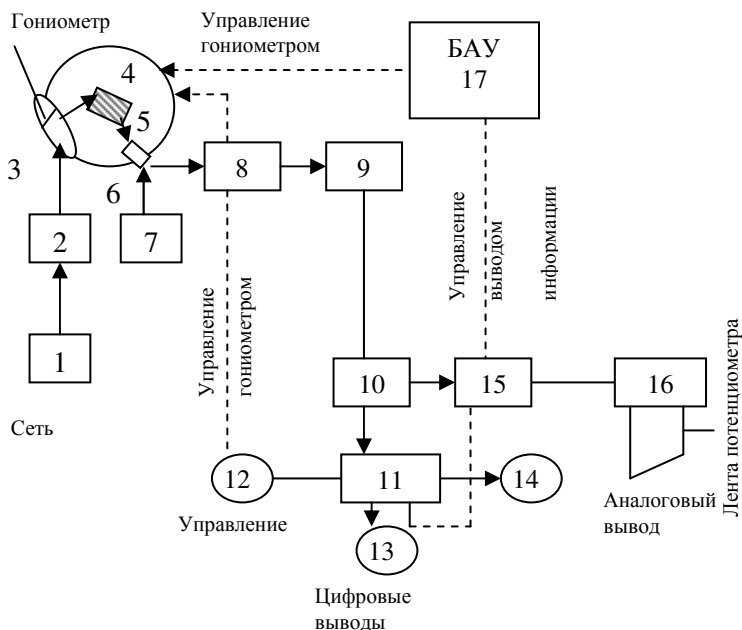


Рисунок 69 - Блок-схема дифрактометра

(1- стабилизатор напряжения; 2- высоковольтный источник питания; 3- рентгеновская трубка; 4- образец; 5- гониометр; 6-счетчик; 7- блок питания счетчика; 8- усилитель амплитуды импульсов от счетчика; 9- амплитудный дискриминатор; 10-нормализатор импульсов; 11- пересчетное устройство; 12- компьютер; 13- ЦПУ; 14 – перфоратор; 15- измеритель скорости счета (интенсиметр); 16- электронный самопишущий потенциометр; 17 блок автоматического управления (в приборах без управления от компьютера)

3. Счетно-регистрирующее и управляющее устройство, в котором регистрируются импульсы напряжения, вырабатываемые счетчиком при попадании на него каждого кванта рентгеновского излучения. Это устройство усиливает импульсы напряжения, осуществляет выделение импульсов определенной амплитуды, затем нормализует их и направляет либо в измеритель скорости счета (аналоговый вывод), сигнал с которого подается на электронный самопишущий потенциометр, либо в устройство вывода цифровой информации на цифropечатающее устройство (ЦПУ) или компьютер. Управление работой электродвигателей гониометра позволяет реализовывать разные способы автоматической регистрации дифрактограмм.

Дифрактометрия является методом неразрушающего контроля, предназначенным для идентификации и количественного определения кристаллических фаз в порошковых и твердых образцах, изучения

структуры и размера кристаллитов, качества, однородности твердых материалов и тонких пленок. Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные вещества, жидкости, газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. При этом определяют фазовый качественный и количественный состав, ориентацию и размеры кристаллитов и коллоидных частиц, строение аморфных и полуморфных материалов, атомную структуру кристаллитов; коэффициент термического расширения; а также исследуют твердые растворы и превращения, происходящие в материалах под влиянием температуры, давления, влажности. В последние годы в связи с созданием новой современной аппаратуры рентгеноструктурный анализ широко внедряют в промышленности как средство контроля качества сырья и готовой продукции.

2.8 Рефрактометрический метод

В основе метода лежит явление преломления, которое состоит в изменении направления распространения электромагнитной волны при переходе из одной среды в другую (рис. 70).

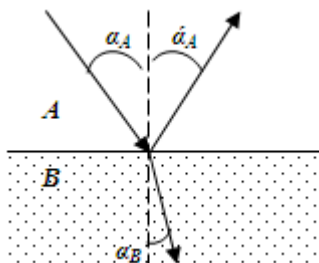


Рисунок 70 – Явление преломления

Угол падения (α_A) и угол преломления (α_B) связаны законом преломления Снеллиуса, который выражается соотношением:

$$\frac{\sin \alpha_B}{\sin \alpha_A} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{v_B}{v_A}, \quad (55)$$

где n_A и n_B – показатели преломления двух сред: A и B ; v_A и v_B – скорости распространения волн в средах A и B .

Показатель преломления вещества – величина, равная отношению фазовых скоростей света (электромагнитных волн) в вакууме (C) и в данной среде (v)

$$n = \frac{C}{v}.$$

Если показатель преломления среды A меньше показателя среды B ($n_A < n_B$), то угол преломления будет меньше угла падения ($\alpha_B < \alpha_A$), а угол отражения всегда равен углу падения ($\alpha_A = \alpha_A$).

Из уравнения (55) следует:

$$n_A = n_B \cdot \left(\frac{\sin \alpha_B}{\sin \alpha_A} \right). \quad (56)$$

Приведенное выражение и составляет основу рефрактометрического метода. Под *рефрактометрией* понимают метод, основанный на измерении показателей преломления для определения природы и количества составных частей пробы.

Показатель преломления среды (n) зависит от длины волны, температуры, химического состава вещества и для газов – давления.

Изменение показателя преломления вещества при изменении длины волны (λ) называется *дисперсией*. Дисперсия связана со степенью поглощения электромагнитного излучения. В областях с высоким пропусканием с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается нелинейно (рис. 71). Этот интервал λ называется *областью нормальной дисперсии*.



Рисунок 71 – Общий вид зависимости показателя преломления от длины волны электромагнитного излучения

В областях с высоким поглощением (низким пропусканием) показатель преломления резко возрастает с увеличением длины волны, т.е. наблюдается *аномальная дисперсия*. В области аномальной дисперсии трудно добиться высокой точности измерений, поэтому прежде, чем приступить к исследованию, необходимо выбрать оптимальную область длин волн, а именно – область нормальной дисперсии.

Существуют несколько видов показателей преломления для одних и тех же веществ:

n_D – показатель преломления желтой линии натрия (линия D);

n_C – показатель преломления красной линии водорода (линия C);
 n_F – показатель преломления синей линии водорода (линия F);
 n_G – показатель преломления фиолетовой линии водорода (линия G).

Так как показатель преломления зависит от температуры, для стандартизации результатов используют показатель преломления, измеренный при температуре $20,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ для желтой линии натрия (598,3 нм). Полученный в данных условиях показатель преломления (n_D^{20}) приведен в справочниках.

В случае измерений, выполненных при другой температуре, используют поправку:

$$n' = n_D^{20} + (20 - t) \cdot 0,0002,$$

где n' – показатель преломления при температуре измерения (t).

Температурную зависимость преломления можно исключить с помощью удельной (r) или мольной рефракции (R):

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

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

где ρ – плотность; M – молекулярная масса.

Зависимость показателя преломления от химического состава анализируемых сред используется для аналитических целей. Хотя показатель преломления и плотность относятся к так называемым «неспецифическим» величинам, благодаря возможности сравнительно точного их определения, эти величины применяют для *идентификации веществ* и испытания их на чистоту.

Количественные определения возможны как для двухкомпонентных, так и для многокомпонентных систем. В случае двухкомпонентных систем справедливо равенство:

$$n = n_o + k \cdot C,$$

где n – показатель преломления анализируемого раствора; n_o – показатель преломления чистого растворителя; C – концентрация растворенного вещества, %; k – эмпирический коэффициент.

Рефрактометрический метод находит применение в контроле производственных процессов. Принципиальная блок-схема проточного дифференциального рефрактометра приведена на рис. 72.

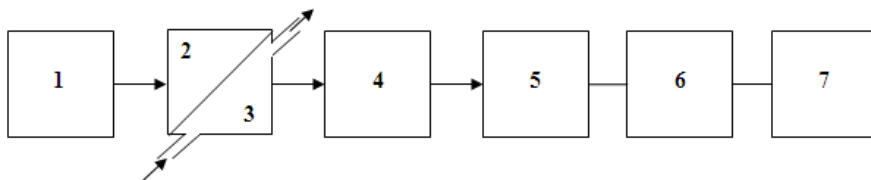


Рисунок 72 – Блок схема дифференциального рефрактометра:

1 – источник электромагнитного излучения; 2 - сравнительная кювета; 3 – рабочая кювета (проточная); 4 - оптическая призма с регулируемыми поворотными устройствами для уравнивания освещенности двух фотоэлементов; 5 – фотоэлементы; 6 - усилитель; 7 - регистрирующее устройство.

При выполнении рефрактометрических измерений кюветы (2) и (3) предварительно заполняют эталонным раствором, концентрация которого соответствует требованиям технических условий. Это обеспечивает равенство показателей преломления в обеих кюветах, что фиксируется с помощью элемента (5). При изменении концентрации компонента в рабочей кювете (3), поток света, выходящий из нее, отклонится от первоначального направления. При этом освещенность (5) изменится. С помощью регулирующих поворотных устройств призму (4) поворачивают до тех пор, пока освещенность двух элементов (5) не станет одинаковой. Угол поворота призмы является мерой разности показателей преломления, которую можно определить с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Метод применяют в химической промышленности для идентификации и контроля концентрации различных продуктов химии и нефтехимии; в пищевой промышленности – для контроля содержания сахара в напитках, алкоголя в ликеро-водочной продукции, белка в молоке и молочных продуктах и т.д.; в медицине – для контроля концентрации лекарственных веществ, белка в биологических жидкостях и др.

Вопросы для самоконтроля к подразделам 2.6-2.8

1. Раскройте сущность рентгеновской флуоресценции. Какие законы лежат в его основе?
2. Опишите и поясните устройство рентгенофлуоресцентного анализатора.
3. Поясните понятие «характеристическое излучение» и как этот параметр используется в аналитических определениях.

4. Как выглядит спектр рентгеновской флуоресценции, какими параметрами характеризуется, и какую информацию он дает об объекте?
5. Рассмотрите аналитическое применение рентгеновской флуоресценции, достоинства и недостатки метода.
6. Опишите сущность дифрактометрии. Как происходит рассеяние лучей в кристалле?
7. Что представляет собой дифрактограмма? Как проводится идентификация веществ в дифрактометрии?
8. Опишите методы количественного фазового анализа.
9. Охарактеризуйте основные узлы современного дифрактометра.
10. Опишите области применения рентгеновской дифрактометрии.
11. В чем заключается сущность рефрактометрического метода?
12. Что такое показатель преломления, и от каких параметров он зависит?
13. Какие аналитические задачи можно решать рефрактометрическим методом?
14. Опишите блок-схему дифференциального рефрактометра.

3 Масс-спектрометрический метод

Масс-спектрометрический метод основан на ионизации атомов и молекул исследуемого вещества, переведенного в парообразное состояние, последующем разделении образующихся ионов по величине отношения массы к заряду (m/z) в магнитном и электрическом полях и их детектировании. Масс-спектрометрия сочетает разделение и определение веществ.

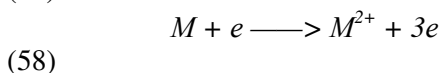
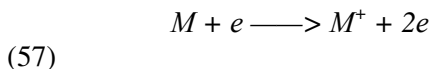
При масс-спектрометрическом исследовании из вещества пробы, переведенного в парообразное состояние, получают ионы. Эти ионы, заряженные чаще всего положительно, разделяют в зависимости от величины соотношения m/z , используя пригодный принцип разделения. Под соотношением m/z понимают отношение массы иона m к его заряду z . Для однозарядных положительных ионов величина m/z равна массе иона. Массы ионов измеряют в атомных единицах массы (а. е. м.), за которую по определению принимают $1/12$ часть массы атома углерода ^{12}C . Округленные целочисленные величины масс называют *массовыми числами*. После разделения ионы регистрируют ионным приемником в соответствии со значением отношения m/z . Полученные сигналы составляют спектр, в котором их положение отвечает величине m/z , а интенсивность сигнала – ионному току. Эти сигналы называют *пиками*.

Масс-спектрометрию можно применить для анализа всех элементов и соединений, которые можно перевести в парообразное состояние.

Теоретические основы метода

Ионизация. В зависимости от исследуемого объекта способы ионизации атомов и молекул могут быть различными, это: ИСП, электронный удар (бомбардировка пучком электронов), искровой разряд, лазерное излучение, химическая ионизация. Наиболее часто используют ионизацию электронным ударом.

При этом для органической молекулы M возможны реакции следующих типов:



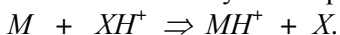
Ионы, образующиеся по схемам (57) и (59), обладают нечетным числом электронов. Для последующего рассмотрения механизма распада наряду с зарядом иона целесообразно указывать наличие неспаренного электрона. Ионизация по схеме (57) с отщеплением одного электрона является наиболее вероятным процессом, составляющим основу большинства обычных методик масс-спектрометрического анализа органических соединений. Образование двухзарядных положительных ионов (схема (58)) для большинства соединений маловероятно. В масс-спектре вследствие заряда 2 они регистрируются с массовым числом $m/2$ и, таким образом, легко распознаются. Для интерпретации спектров они не имеют значения. Вероятность присоединения электрона с образованием отрицательного иона (схема (59)) также мала и составляет около 0,1%. При обычных способах работы отрицательные ионы становятся неразличимыми. В последние годы на основе таких отрицательных ионов была разработана масс-спектрометрия электронного захвата, являющаяся особым методом с ограниченной сферой применения.

Для отщепления электронов от молекул анализируемого вещества кинетическая энергия налетающего электрона должна, по меньшей мере, соответствовать потенциалу ионизации молекулы, который обычно составляет 8—15 эВ. Ионизация ароматических соединений ввиду большой подвижности π -электронов требует, например, относительно малой энергии. Однако отрыв электронов σ -связей алифатических соединений возможен лишь при существенно больших затратах энергии. С увеличением энергии налетающих электронов возрастает выход молекулярных ионов.

Большинство существующих библиотек масс-спектров основано на спектрах, полученных при энергиях электронов около 70 эВ, т.к. в этом случае чувствительность близка к максимуму, а небольшие отклонения в энергии электронов относительно этого значения на фрагментацию не влияют.

Часто используется *химическая ионизация* веществ. Суть этого метода заключается в том, что с помощью обычного электронного удара ионизируют не исследуемый газ, а газ-реагент (метан, изобутан, аммиак). Образовавшиеся ионы-реагенты при столкновении с исследуемыми молекулами ионизируют их. Важнейшими ионами-реагентами, которые образуются в результате электронного удара, являются ионы CH_5^+ и $C_2H_5^+$. Последующие реакции между

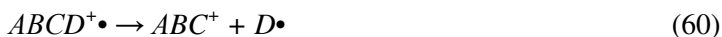
положительно заряженными ионами-реагентами XH^+ и молекулами (M) вещества идут в основном по пути их протонирования:



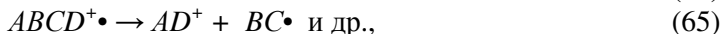
При таком способе ионизации образующийся ион состава MH^+ несет информацию о брутто-формуле исследуемой молекулы. Ионизация другими способами приводит к образованию главным образом осколочных ионов.

Процессы распада. При достаточно высокой энергии электронного удара молекуле сообщается настолько много энергии, что происходит частичное расщепление молекулярных ионов («фрагментирование»). Наименьшая энергия, необходимая для образования молекулярных и осколочных ионов (фрагментов) называется *потенциалом появления*. Он превышает потенциал ионизации на величину энергии диссоциации разрываемой связи. С увеличением энергии электронов, как правило, происходит параллельное возрастание количества осколочных и молекулярных ионов.

Реакции распада молекулярного иона $ABCD^{+\bullet}$ (образовавшегося в результате ионизации) могут протекать по следующей схеме:



Процессам «фрагментирования» могут предшествовать реакции перегруппировки, в результате чего образуются осколки, которых не было в исходной молекуле:



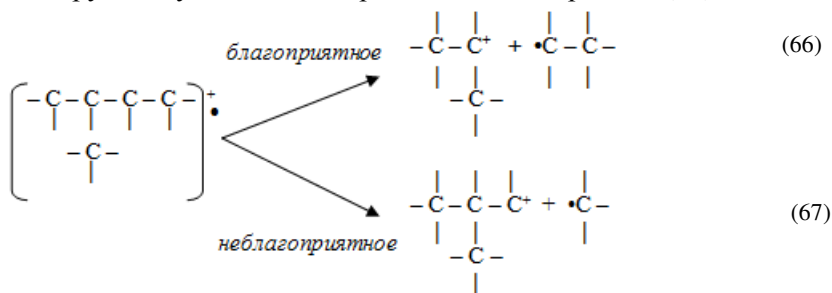
поэтому в масс-спектре соединения обычно появляется большое число ионных пиков с разной интенсивностью.

Разные теории масс-спектрометрического распада, пытавшиеся дать количественную характеристику процессов образования и распада ионов, разрабатывались многими исследователями. При этом они стремились установить точную связь между масс-спектром и строением молекул. К сожалению, энергетические соотношения в ионах настолько сложны, а математические трудности при выполнении расчетов настолько велики, что эти теории в настоящее

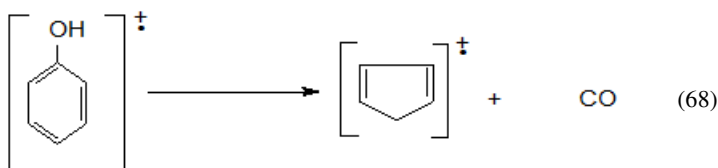
время еще не нашли практического применения. Поэтому при интерпретации масс-спектров исследователь вынужден пользоваться эмпирическими правилами. Важнейшие правила, которые следует учитывать при оценке реакций распада, состоят в следующем.

1. Вероятность осуществления реакции распада зависит от прочности разрываемой связи. Так, предпочтительнее разрушаются ординарные $C - C$ -связи, в то время как кратные связи едва затрагиваются. По той же причине $C - C$ -связи в общем разрушаются легче, чем $C - H$ - связи. Поэтому в спектре насыщенного углеводорода находят, прежде всего, такие ионы, как $C_2H_5^+ (M = 29)$, $C_3H_7^+ (M = 43)$, $C_4H_9^+ (M = 57)$ и т. д., и в меньших количествах ионы, содержащие на один или несколько меньше атомов водорода.

2. Относительная частота появления какого-либо иона определяется его устойчивостью. Предпочтительно образуются такие ионы, в которых заряд может стабилизироваться вследствие индукционного или мезомерного эффекта. Так, при распаде разветвленной алкильной цепи особенно часто расщепляются связи в месте разветвления, поскольку вследствие индукционного эффекта метильной группы во вторичных ионах карбония (66) заряд стабилизируется лучше, чем в первичном ионе карбония (67):

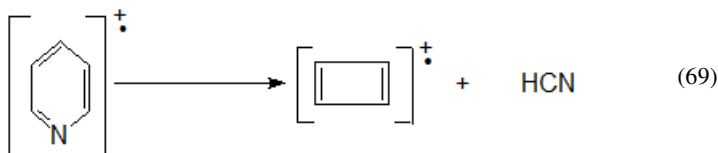


3. Кроме того, относительная частота появления данного иона определяется энергией нейтральных молекул или радикалов, образующихся при распаде. Так, от фенола и пиридина отщепляются бедные энергией нейтральные молекулы CO и HCN в соответствии со схемами реакций (68) и (69), соответственно:



$M = 94$, отн. интенсивность 100%

$M = 66$, отн. интенсивность 47%



$M = 79$, отн. интенсивность 100%

$M = 52$, отн. интенсивность 70%

Энергия, необходимая для этого расщепления, относительно мала и поэтому ионы (68) и (69) образуются чаще. Особенно неблагоприятны энергетические условия для отщепления метильного радикала. Поэтому, если позволяет строение молекулы, то протекают в основном такие реакции распада, при которых метальные радикалы не образуются.

4. Избыточная энергия возбуждения, сообщаемая молекуле налетающим электроном, в общем, достаточна для разрушения только одной связи. Если в последующих реакциях раскрываются другие связи, то вследствие образования двойных связей или замыкания колец они образуются таким образом, что в конечном итоге разрушается только одна связь (*правило энергетического отбора*). Это правило облегчает выбор схем процессов распада и предостерегает от ошибочных интерпретаций. Так, ион, на 30 а. е. м. более легкий, чем молекулярный ион, не может образоваться путем отщепления двух метильных радикалов. Поэтому эта разность масс должна быть вызвана потерей другой частицы, например NO .

Интенсивность пиков. Масс-спектры обычно представляют в виде линейчатых спектров (рис. 73). Интенсивности пиков принято выражать в процентах по отношению к наибольшему (базисный пик), интенсивность которого принимают за 100%.

Интенсивность пика пропорциональна частоте образования ионов. Эта частота пропорциональна парциальному давлению паров исследуемого вещества в приборе. Однако, в основном, она

определяется энергетическими соотношениями при образовании и распаде ионов. Поэтому интенсивность пиков представляет собой важный параметр при проведении структурного анализа. Чем меньше энергия, необходимая для образования иона, тем больше его относительная частота и интенсивность соответствующего пика в масс-спектре. С другой стороны, интенсивность пика тем больше, чем больше энергия, требующаяся для распада иона, т. е. чем устойчивее этот ион.

Средства измерений

По способу разделения «ионизированного газа» на пучки ионов с равными массами различают магнитные, квадрупольные, время-пролетные масс-спектрометры, а также приборы ион-циклотронного резонанса. Из первых трех типов наибольшее распространение получили приборы с магнитными анализаторами, однако в последние годы появились хорошо работающие квадрупольные масс-спектрометры, важным достоинством которых является возможность миниатюризации масс-спектрометра (появились даже настольные приборы такого типа). Как магнитные, так и квадрупольные масс-спектрометры широко используются в органической химии для решения разнообразных структурно-аналитических проблем. Третий тип приборов — время-пролетные масс-спектрометры — вследствие низкой разрешающей силы применяется лишь при исследовании некоторых чрезвычайно быстро текущих процессов.

Наконец, масс-спектрометры ион-циклотронного резонанса (в большинстве своем оригинальные, непромышленные конструкции) позволяют получать относительно долгоживущие ионы, в связи с чем успешно используются при изучении структуры ионов и разнообразных ион-молекулярных реакций.

По типу регистрации ионных токов различают масс-спектрографы и масс-спектрометры. В первых из них масс-спектр регистрируется на фотопластинке в виде линий с различной степенью почернения (рис. 73, а), тогда как во втором типе приборов, более распространенном, осуществляется регистрация пучков ионов в виде электрических импульсов, записываемых с помощью многоканального осциллографа на фотобумаге или же передаваемых в память ЭВМ (рис. 73, б).

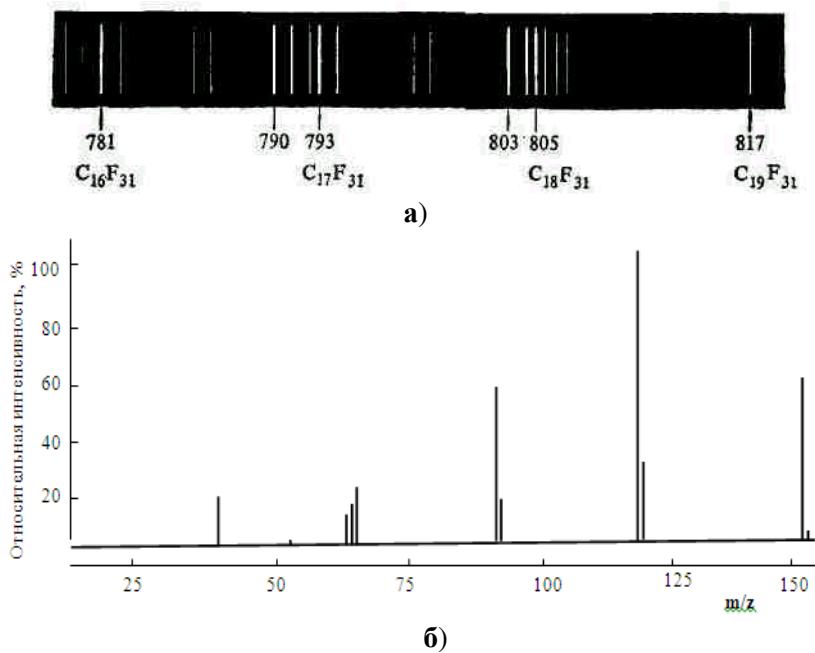


Рисунок 73 – Примеры масс-спектров:

а) - фрагмент масс-спектрограммы полипептида, б) – масс-спектр метилсалицилата

Приборы, в которых система ввода соединена с выходом газо-жидкостного хроматографа, называются хромато-масс-спектрометрами (сокращенно «хромасс»). Таким образом, в зависимости от свойств анализируемого вещества и характера поставленной в исследовании задачи можно выбрать тот или иной тип прибора.

Схема основных узлов масс-спектрометра приведена на рис. 74. Масс-спектрометр состоит из устройства для ввода пробы (1), в которое газы вводят непосредственно, а жидкости испаряют заранее или непосредственно в приборе в таком количестве, чтобы обеспечить давление паров в ионном источнике (2) на уровне $10^{-2} - 10^{-7}$ Па. Вещество в парообразном состоянии поступает в ионный источник (ионизационную камеру), где молекулы подвергаются бомбардировке ускоренными электронами (получаемыми, например, с помощью электронного удара) и ионизируются, т.е. превращаются

преимущественно в положительно заряженные ионы, которые отделяются электрическим полем от электронов. Образовавшиеся ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок в узле ускорения и фокусировки ионов (3).

Нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом. Вообще основные узлы прибора (2-5) находятся под высоким вакуумом (10^{-4} — 10^{-8} мм рт. ст.), который необходим, чтобы ионы по пути к детектору практически не претерпевали столкновений. При больших давлениях происходит расширение направленного пучка ионов и наблюдается потеря разрешения и интенсивности.

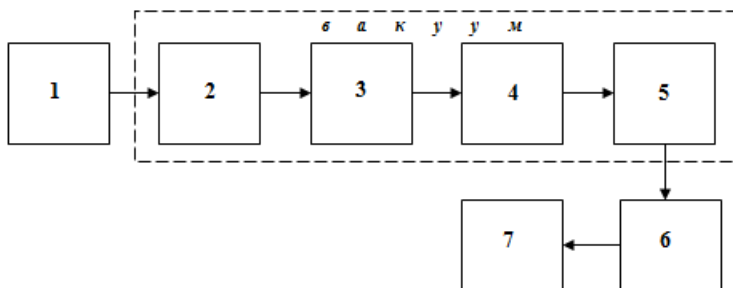


Рисунок 74 – Блок-схема масс-спектрометра:

1 - устройство для ввода пробы; 2 - ионный источник; 3 - узел ускорения и фокусировки ионов; 4 - масс-анализатор; 5 – приемник (детектор); 6 – усилитель; 7 – регистрирующее устройство

Затем поток ускоренных ионов после прохождения входной диафрагмы попадает в систему магнитной сепарации (4 - масс-анализатор). В нем под действием магнитного поля в большинстве приборов происходит разделение ионов по величине их отношения m/z . Магнит устанавливают так, чтобы силовые линии поля были перпендикулярны траектории ионного пучка. Вследствие действующей на ионы центробежной силы они описывают дугу с радиусом

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2U \frac{m}{z}}, \quad (70)$$

где B – магнитная индукция; U – ускоряющее напряжение; m – масса

иона; z – заряд иона.

Траектория движения иона определяется устройством масс-анализатора (см. рис. 75). При заданных магнитной индукции B и ускоряющем напряжении U по ней движутся только те ионы, для которых величина отношения m/z соответствует уравнению (70). Все ионы с другими отношениями m/z движутся по траекториям с меньшими или большими радиусами и поэтому не могут пройти через выходную щель S_2 . Однако, изменяя B , можно выполнить условие, определяемое уравнением (70) для ионов с любым отношением m/z . Тогда все ионы, имеющиеся в ионном источнике, проходят выходную щель S_2 при непрерывном изменении магнитной индукции в соответствии с условием $B \approx \sqrt{m/z}$ и разделяются в зависимости от отношения m/z . Из уравнения (70) следует, что $U \sim 1/(m/z)$.

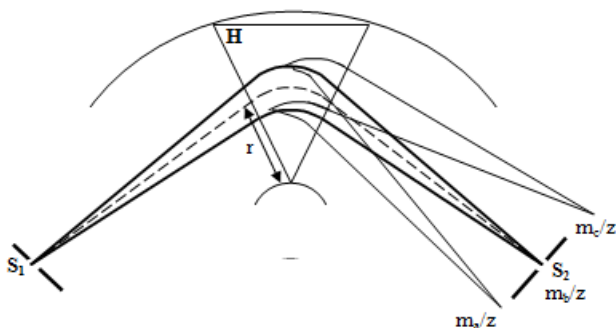


Рисунок 75 – Схема масс-анализатора с однородным магнитным полем

(H – напряженность магнитного поля; S_1 – входная диафрагма; S_2 – выходная щель)

Последовательного поступления ионов с различными значениями m/z в детектор можно достигнуть также изменением ускоряющего напряжения U . Однако этот принцип используют только в приборах относительно небольших размеров.

После прохождения системы масс-анализатора разделенные пучки ионов попадают в детектор (5). Отдаваемый ими заряд через высокоомное сопротивление отводится в землю. Падение напряжения на этом сопротивлении пропорционально количеству ионов. После достаточного усиления (6) его можно измерить подходящим регистрирующим устройством (7), которым могут быть компенсационный самописец, аналоговый цифровой преобразователь,

и др. При выполнении качественных исследований (когда часто необходимо измерять очень малые ионные токи) для предварительного усиления в основном используются электронные умножители. По сравнению с простыми детекторами чувствительность благодаря этому повышается на несколько порядков. Однако коэффициент усиления в определенной степени зависит от массы и структуры детектируемых ионов.

Современные масс-спектрометры обладают высокой разрешающей способностью, которую выражают отношением массы иона к наименьшей различимой разнице масс. Различающая способность простейших приборов лежит в пределах 200 – 2000. Масс-спектрометры высокого разрешения (работающие по принципу двойной фокусировки в электрическом и магнитном полях) обладают разрешающей способностью 20000 – 200000 и выше. В таких приборах результаты измерений, полученные с помощью высокоскоростного детектора, вводятся непосредственно в ЭВМ, а не фиксируются самописцем. Масс-спектр представляет собой зависимость количества полученных ионов (ионного тока) от отношения m/z .

Аналитическое применение метода

Масс-спектрометрическому исследованию доступна только такие вещества, для которых удастся достигнуть достаточного давления пара при регистрации спектра без разложения. Это условие выполнимо для подавляющего большинства органических соединений, поэтому основной областью применения этого метода является идентификация и установление строения органических соединений. В целом, масс-спектрометрия может быть использована для исследования самого широкого спектра объектов. Она также применима и для анализа неорганических веществ и материалов. Однако использование ее в структурном анализе, где масс-спектрометрия дает информацию о молекулярном весе, брутто- и структурной формулах, является доминирующим. Кроме того, масс-спектрометрия предназначена для проведения количественного изотопного анализа и для анализа смесей однотипных веществ (например, углеводов гомологического ряда).

Качественный анализ. Масс-спектр любого, даже самого простого вещества состоит из целого набора пиков (линий), которые

характерны для данного вещества (см. рис. 73). В целях идентификации вещества проводят соотнесение пиков к определенным массовым числам. Для этого сначала выбирают контрольные пики, относительно которых можно было бы отсчитывать другие пики. Такими являются пики воздуха или ртути, встречающиеся почти во всех спектрах (“фон”). Однако весь спектр можно расшифровать только тогда, когда большинство массовых чисел в нем подтверждено и отсутствуют большие промежутки между пиками. В противном случае необходимо добавлять стандартное вещество в качестве внутреннего стандарта масс. Для этого пригодны вещества, дающие в спектре многочисленные характеристические пики в широком интервале масс, например, полностью фторированный керосин.

Определение молекулярной массы соединений. Пик однократно ионизированной молекулы (молекулярный пик, сокращенно M) чаще всего является последним из наиболее интенсивных пиков, к которым примыкают только изотопные пики ($M+1$) и, при известных условиях, - ($M+2$). Если удастся уверенно идентифицировать молекулярный пик, то масс-спектр дает надежные сведения о молекулярной массе вещества, что составляет основу для его идентификации.

Однако в некоторых случаях трудно установить молекулярный пик. Интенсивность молекулярных ионов соединений некоторых классов настолько мала, что молекулярный пик едва отличается от фона или вообще мало заметен. Это наблюдается только в тех случаях, когда условия стабилизации молекулярного иона неблагоприятны или когда энергетически благоприятен его распад. Интенсивность пиков молекулярных ионов соединений часто встречающихся классов убывает в следующем порядке: ароматические > олефины > n -алканы > амины > кетоны > спирты > кислоты > изоалканы > изоспирты.

Установление брутто-формулы вещества по изотопным пикам. Большинство элементов, атомы которых участвуют в построении органических соединений, состоят из смеси нескольких изотопов. Вследствие различных сочетаний изотопов в органических соединениях встречаются молекулы нескольких “сортов”, различающихся лишь своим молекулярным весом. Молекулярный вес молекулы, в которой содержатся исключительно легкие изотопы, условились называть *масс-спектрометрическим молекулярным весом*.

Соответствующий пик на масс-спектре является молекулярным пиком. Присутствующие тяжелые изотопы в молекуле дают пики, соответствующие большим массам, чем масс-спектрометрический молекулярный вес. Такие пики называют *изотопными*.

Так, найденный масс-спектрометрический молекулярный вес формальдегида соответствует молекуле $^{12}\text{CH}_2^{16}\text{O}$ ($M = 30$). Наряду с этим ввиду возможных комбинаций типа $^{13}\text{CH}_2^{16}\text{O}$, $^{12}\text{CHD}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{CH}_2^{18}\text{O}$ и т. д. встречаются значения от 31 до 35. Однако интенсивность соответствующих ионных пиков мала, так как распространенность более тяжелых изотопов (^{13}C , D и ^{18}O) в природе составляет лишь 1% и менее. Поэтому большинство изотопных пиков в масс-спектре не проявляется и опасаться, что расшифровка затрuditся большим числом пиков, не приходится.

Изотопные пики, относящиеся к молекулярному пику, имеют большое значение, так как по их положению и интенсивности во многих случаях можно сделать выводы о брутто-формуле соединения. Процентное содержание изотопа равно вкладу определенного атома в интенсивность изотопного пика, выражаемую в процентах от интенсивности молекулярного пика. Если молекула содержит n атомов одного и того же элемента, то соотношение интенсивностей изотопных пиков находят при помощи бинома $(100 + \alpha)^n$. Значению α соответствует распространенность тяжелых изотопов в природе. Например, для изотопа ^{13}C $\alpha = 1,1\%$, соответствующий изотопный пик с массой $(M + 1)$, обусловленный присутствием атомов ^{13}C , будет характеризоваться относительной интенсивностью порядка $n \cdot 1,1\%$. Поэтому при достаточно точных измерениях по пику $(M + 1)$ можно рассчитать число атомов углерода в молекуле (n), т.е. установить брутто-формулу соединения.

Изотопный анализ позволяет осуществлять контроль качества продукции химической, фармацевтической, пищевой и других отраслей промышленности. Например, установлено, что в природных углеводах содержится меньше дейтерия (изотопа ^2H или D), чем в обычной воде. Этот факт объясняется тем, что дейтерий менее активен в реакциях фотосинтеза, а потому растения усваивают его слабо. Соответственно, и в продуктах переработки растительных углеводов (например, в спирте виноградного вина) дейтерия будет меньше. Поэтому, записав масс-спектр натурального бургундского вина и его аналога, сфабрикованного на основе синтетического спирта

(а в нем содержание дейтерия обычное), можно выявить подделку и поймать с поличным нечестных виноделов.

Определение структурной формулы. Определить структуру соединения по его масс-спектру не просто, поскольку имеющиеся на масс-спектре пики вначале относят к определенным осколкам и только после этого найденные структурные элементы объединяют в структуру молекулы. Указания на наличие определенных структурных элементов дают некоторые осколки с малыми массами. Так, при распаде спиртов и простых эфиров всегда образуется ион CH_2-OH^+ ($M=31$). Следовательно, пик, соответствующий массовому числу 31, свидетельствует о наличии спирта или эфира, и указанный ион, таким образом, можно рассматривать как характеристический. Этот пик не обязательно должен быть самым интенсивным в спектре. Необходимо принимать во внимание, что сам по себе такой характеристический осколочный ион еще не является доказательством присутствия определенного структурного элемента. Так, в приведенном примере осколок с массой $M = 31$ может образоваться не только из спиртов и простых эфиров, но также и из сложных эфиров, карбоновых кислот, соединений фтора (CF^+) и др.

В области больших масс важные указания о структуре дает разность масс двух пиков. При определении разности масс частиц (радикалов или нейтральных молекул), отщепляющихся от молекулярного иона, целесообразно исходить из молекулярного пика и ближайшего к нему осколочного пика, соответствующего меньшей массе. Для той же цели возможно также определение разности масс двух осколочных ионов не только по соседним, но также и по удаленным пикам. По найденной массе можно установить формулу отщепляющейся частицы и в свою очередь по ней сделать выводы о структуре исследуемого соединения.

После того как по характеристическим ионам и разностям масс собрана большая информация об имеющихся структурных элементах, можно попытаться составить структурную формулу исследуемого соединения. В заключение, исходя из предполагаемой структурной формулы, составляют схему распада соединения и проверяют отсутствие противоречий при объяснении масс-спектра.

Количественные определения. В целом количественные определения (как и идентификация) органических соединений часто ограничены сложностью получаемого масс-спектра. Как правило,

смеси веществ можно анализировать только в том случае, если имеются спектры индивидуальных компонентов, снятые в тех же условиях, поскольку масс-спектры фрагментов компонентов смеси аддитивны. Проводимые при этом расчеты предусматривают решение системы из n уравнений с n неизвестными для смеси из n компонентов. Однако современная инструментальная база позволяет проводить измерения концентрации большинства анализируемых компонентов в сложных матрицах достаточно быстро и надежно. Этим методом можно определять ультраследовые концентрации различных веществ в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биохимических образцах и проч.

Обычно, применение масс-спектрометрии в количественном анализе за малыми исключениями ограничивается определением изотопного состава. Наиболее удобна для количественных измерений масс-спектрометрия с использованием метода меченых атомов, в котором применяются соединения, обогащенные стабильными изотопами, малораспространенными в природе. Этот метод имеет особую значимость при исследовании и осуществлении контроля протекания физико-химических процессов (диффузии, фазовых равновесий и других) и объяснения механизмов химических реакций.

В целом метод масс-спектрометрии позволяет исследовать небольшие количества вещества: 10^{-5} - 10^{-13} г. Относительное стандартное отклонение достигает в ряде случаев 10^{-3} - 10^{-4}

Вопросы для самопроверки к разделу 3

1. В чем суть масс-спектрометрического метода?
2. Какие способы ионизации атомов и молекул используют в масс-спектрометрии?
3. Опишите процессы распада, протекающие при ионизации атомов и молекул.
4. На чем основано разделение ионов в масс-спектрометре?
5. Можно ли разделить ионы с одинаковым отношением m/z ?
6. Опишите основные узлы в блок схеме масс-спектрометра.
7. Опишите способы регистрации масс-спектров.
8. Какие преимущества хромато-масс-спектрометрии по сравнению с обычными методами масс-спектрометрии?
9. Каким образом можно определить молекулярную массу и структуру органических соединений масс-спектрометрическим методом?
10. Опишите возможности масс-спектрометрии в количественном анализе.

4 Магнитные методы

В основе магнитных методов лежит взаимосвязь ядерного, электронного и молекулярного строения вещества с его магнитными свойствами. К таким измеряемым свойствам относятся магнитный момент и магнитная восприимчивость (способность вещества к намагничиванию в магнитном поле).

К магнитным методам относятся магнитомеханические, термомагнитные, магнитофизические методы, а также методы, основанные на явлении магнитного резонанса.

Измерение магнитных свойств лежит в основе ряда методов неразрушающего контроля. Особенностью таких методов является высокая экспрессность их осуществления. Исследование магнитных характеристик твердых тел позволяет быстро определять химический и фазовый составы, а также структуру материалов. Различают две группы методов, основанных на измерении магнитных характеристик.

Первая группа включает характеристики, зависящие от состава материала. К этой группе принадлежат парамагнитная и диамагнитная восприимчивость, индукция насыщения и температура Кюри.

На характеристики второй группы оказывают влияние не только состав материала, но и дефекты, существующие в нем, включая малые количества примесей. К таким характеристикам относятся начальная проницаемость и остаточное намагничивание. Эти величины отражают не только характеристики материала, но и служат для оценки его структуры, а, следовательно, механических и химических свойств (методы магнитной дефектоскопии). В этих методах используют отклонение магнитных силовых линий от своего первоначального направления при наличии дефекта, вызывающего повышение магнитного сопротивления.


Спектроскопия магнитного резонанса

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основаны на явлении магнитного резонанса – избирательном поглощении электромагнитного излучения ядрами или неспаренными электронами, вращающимися в магнитном поле.

Если анализируемое вещество поместить одновременно в два магнитных поля, одно из которых является постоянным, а другое –

высокочастотным переменным, то при определенном сочетании полей вещество будет поглощать энергию (происходит явление резонанса), что приводит к изменению сигнала на выходе высокочастотного усилителя и детектора. Поглощение энергии связано с магнитной дипольной природой вращающихся ядер. Эффект получил название ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Различия в энергии вращательных уровней в методе ЯМР проявляются в радиочастотной части спектра ($10^8 - 10^5$ Гц).

Метод магнитного резонанса применим не только к ядрам, но и к электронам (электронный парамагнитный резонанс, ЭПМР или ЭПР), поскольку последние также имеют спин и магнитный момент. Различия в энергии вращательных уровней в методе ЭПР проявляются в микроволновой области спектра ($10^{11} - 10^{10}$ Гц). Метод неприменим для обнаружения спаренных электронов, так как при спаривании магнитные моменты компенсируются и резонанс не наблюдается.

Эффект резонанса. Согласно классическим представлениям заряженная частица, имеющая собственный механический момент (спин), при движении создает магнитное поле, т.е. характеризуется собственным магнитным моментом 

Принято спин электрона обозначать \vec{S} , спин ядра - \vec{I} . Проекцию спина электрона на какую-либо ось в пространстве (чаще всего z) - через $m_s = \pm 1/2$ (спиновое квантовое число электрона); и проекцию спина ядра - через $m_I = \pm 1/2$ (ядерное спиновое квантовое число).

Магнитный момент частицы связан со спином следующими соотношениями:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{S}, \text{ (для электрона)} \quad (71)$$

$$\vec{\mu}_I = -g_I \beta_I \vec{I}, \text{ (для ядра)} \quad (72)$$

где $\beta_s = \frac{e \cdot h}{2m_e \cdot c}$ - магнитный момент электрона (магнетон Бора);

m_e - масса электрона;

$$\beta_I = \frac{e \cdot h}{2m_p \cdot c} \text{ - магнитный момент ядра (ядерный магнетон);}$$

m_p - масса протона;

g - спектроскопический фактор расщепления (g_s - электронный, g_I - ядерный).

Поскольку $m_p \gg m_e$ ($\sim 10^3$ раз), то магнитный момент ядра $\beta_I < \beta_S$ (меньше во столько же раз).

Вращающиеся частицы (ядра) ведут себя как микроскопические магниты, поэтому они взаимодействуют с внешним магнитным полем (H). С позиций квантово-механической модели состояние спина (ядерного) и магнитного момента квантованы. В отсутствие внешнего магнитного поля состояния частицы, характеризующиеся спиновыми квантовыми числами $\pm 1/2$, вырождены, т.е. имеют одно и то же значение энергии (рис. 76а, участок I). При помещении частицы в постоянное магнитное поле (H_0) вырождение снимается. В результате этого энергии уровней с различными спиновыми квантовыми числами ($m_I = +1/2$, $m_I = -1/2$) оказываются неравны. Это выражается в расщеплении уровней энергии в магнитном поле - эффект Зеемана (рис. 76). При этом элементарные магниты (ядра с различными магнитными моментами) согласно квантовой механике ориентируются в $n = (2I+1)$ направлениях. Если существует $(2I+1)$ возможных ориентаций, то им соответствуют столько же энергетических уровней. Это означает, что протон, например, имеет два таких уровня ($1/2 \cdot 2 + 1 = 2$).

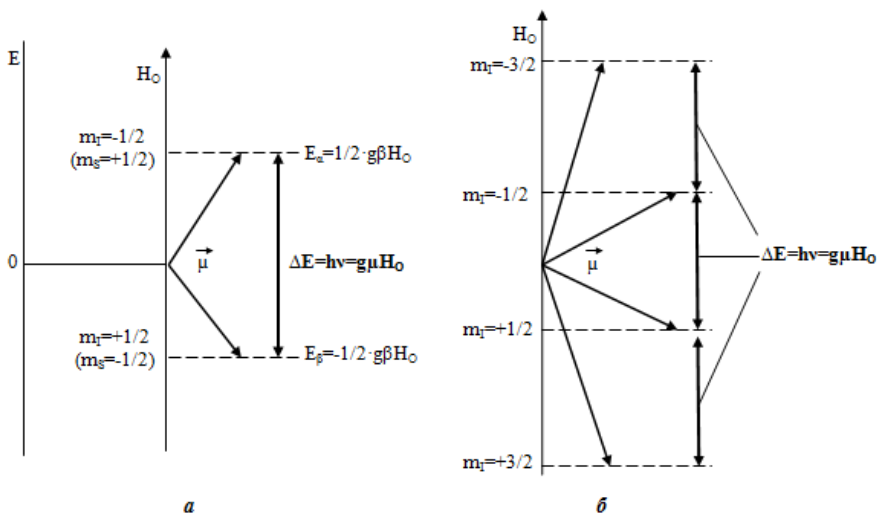


Рисунок 76 – Зеемановские уровни: **а** - ядра (электрона) с ядерным спином $m_I = 1/2$ ($m_S = 1/2$); **б** – ядра с ядерным спином $m_I = 3/2$

Энергия этих уровней связана с магнитным моментом частицы и напряженностью постоянного магнитного поля:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_O. \quad (73)$$

Например, для протона, используя выражение (72), получим:

$$E = g_I \cdot \beta_I \cdot \vec{I} \cdot \vec{H}_O. \quad (74)$$

Применив правило скалярного произведения векторов, имеем:

$$E = g_I \cdot \beta_I \cdot I \cdot H_O \cos \varphi = g_I \cdot \beta_I \cdot H_O \cdot m_I, \quad (75)$$

где φ – угол прецессии, т.е. угол вращения вектора $\vec{\mu}$ вокруг H_O .

Подставляя соответствующие значения $m_I = \pm 1/2$ в уравнение для энергии состояний α и β (рис. 76, а), получаем:

$$E_\alpha = +1/2 g_I \cdot \beta_I \cdot H_O; \quad E_\beta = -1/2 g_I \cdot \beta_I \cdot H_O.$$

Разность между энергетическими уровнями составит:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = +1/2 g_I \cdot \beta_I \cdot H_O - (E_\beta = -1/2 g_I \cdot \beta_I \cdot H_O) = g_I \cdot \beta_I \cdot H_O. \quad (76)$$

Таким образом, ΔE определяется природой частицы и напряженностью приложенного постоянного магнитного поля (H_O).

Между рассматриваемыми уровнями при наложении переменного магнитного поля H_I (с частотой ν_I) перпендикулярно к H_O индуцируются переходы частицы из нижнего энергетического состояния в более высокое, - т.е. возникает магнитный резонанс.

Явление магнитного резонанса для изолированного ядра происходит, если выполняется условие:

$$h\nu(H_I) = \Delta E = g_I \cdot \beta_I \cdot H_O. \quad (77)$$

Резонансное поглощение наступает тогда, когда заселенности уровней различны и когда поглощаемая энергия не приводит к выравниванию (эффект насыщения), а распространяется в окружающую среду за счет релаксационных процессов, в результате чего постоянно оказываются возможными новые переходы. Таким образом, релаксационные процессы возвращают систему в равновесное состояние вследствие безызлучательных процессов.

Различают два типа релаксационных процессов: спин-решетчатую (продольную) релаксацию и спин-спиновую (поперечную) релаксацию. Спин-решетчатая релаксация связана с передачей энергии ядер окружающей среде (решетке) и превращением ее в тепловую, т.е. поглощенную энергию ядра отдают окружающей среде. Спин-спиновая релаксация заключается в обмене энергии

между спинами частиц. При этом ядра одного атома с высокой энергией передают часть своей энергии другому атому, находящемуся в более низком энергетическом состоянии, т.е. ядра обмениваются поглощенной энергией друг с другом. Мерой этих взаимодействий (релаксаций) служат времена релаксации, соответственно, T_1 и T_2 , определяющие ширину линий резонансных сигналов и их расщепление. Характеристики T_1 и T_2 , как и g -факторы используются как параметры идентификации.

Приведенные выше выкладки для объяснения эффекта ядерного магнитного резонанса правомочны и для описания явления электронного парамагнитного резонанса, где в качестве микроскопических магнитов следует рассматривать не ядра атомов, а электроны, обладающие аналогичными магнитными характеристиками.

Средства измерений. Опираясь на уравнение (77), измерения магнитного резонанса можно проводить двумя способами:

а) варьировать частоту переменного магнитного поля (ν_i) при постоянном магнитном поле – H_0 ;

б) изменять напряженность постоянного магнитного поля – H_0 , оставляя неизменной частоту переменного магнитного поля – ν_i (чаще в ЯМР- и ЭПР- спектрометрах реализуется схема, основанная на использовании второго варианта).

Общая схема спектрометра магнитного резонанса представлена на рис. 77.

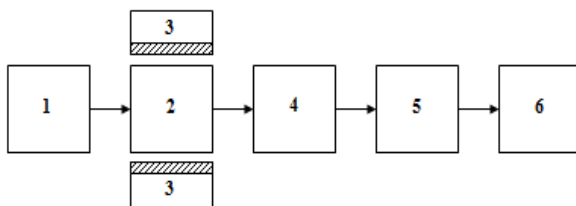


Рисунок 77 – Схема спектрометра магнитного резонанса:

1 – излучатель (источник переменного магнитного поля – H_i); 2 – резонатор (поглощающая ячейка с веществом); 3 – магнит (источник постоянного магнитного поля – H_0); 4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – регистрирующее устройство

В принципе для резонансного поглощения доступна любая область частот, однако практически это ограничено разумным

выбором напряженности магнитного поля. Для наблюдения электронного резонанса наиболее пригодна микроволновая область. Измерения ядерного магнитного резонанса, для которого значения g -фактора в 10^3 раз меньше, осуществляют в высокочастотной области. Поэтому в качестве источника переменного магнитного поля в ЯМР-спектроскопии служит радиочастотный генератор, а в ЭПР-спектроскопии – электронная трубка (клистрон). Образец (в тонкостенной стеклянной ампуле) помещают между полюсами магнита (3) в резонатор (2) и подвергают воздействию перпендикулярного к нему высокочастотного переменного магнитного поля (1). При соответствующих частоте излучения генератора и интенсивности магнитного поля наблюдается поглощение энергии, в результате которого уменьшается интенсивность поля. Его энергия преобразуется затем при помощи детектора (4) в постоянный ток, который усиливается (5) и направляется к регистрирующей установке (6). Спектр магнитного резонанса (рис. 78) представляет собой зависимость тока (I) от напряженности либо постоянного (H_0), либо переменного магнитного поля (H).

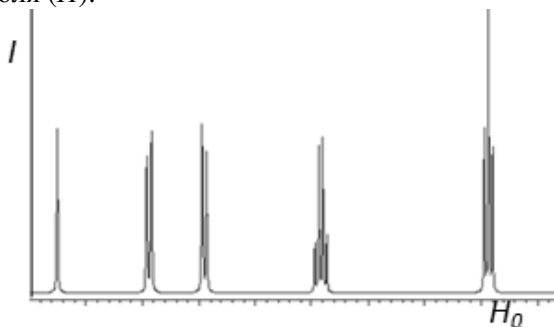
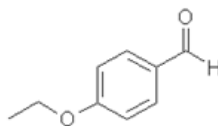


Рисунок 78 –
Вид спектра
магнитного резонан-
са соединения



Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

В зависимости от того, на ядрах какого элемента получен сигнал, различают методы ядерного магнитного резонанса: ЯМР – 1H (протонного магнитного резонанса – ПМР), ЯМР – ^{19}F , ЯМР – ^{13}C , ЯМР – ^{31}P и др.

Спектроскопия ЯМР изучает магнитные переходы ядер со спиновыми квантовыми числами $m_I > 0$. Ядра таких атомов, как 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P претерпевают в магнитном поле расщепление

исходного энергетического уровня. Разность энергий тем больше, чем больше напряженность магнитного поля H_0 (см. уравнение 76). При некоторой определенной частоте переменного поля ν происходит переориентация магнитных моментов ядер с поглощением энергии. Частота ν , при которой это происходит, называется резонансной частотой. Поглощение энергии регистрируется прибором. Согласно уравнению (77) (условие резонанса) поглощенная энергия пропорциональна напряженности поля. Для конкретного отношения $\nu(H_0)/H_0$ ядерный g -фактор или так называемое гиромангнитное отношение γ является величиной, зависящей от природы вещества.

Уравнение (77) выполняется для изолированного ядра, реальное же ядро находится в магнитном поле других ядер и окружающих электронов. При этом имеет место экранирование ядра электронным облаком, в результате чего в действительности на ядро действует эффективное магнитное поле меньшей напряженности – $H_{эфф.}$:

$$H_{эфф.} = (1 - \sigma) \cdot H_0.$$

На константу экранирования σ влияют все параметры, определяющие электронную плотность вокруг ядра. В первую очередь – это природа соседних ядер и характер связи между ними. Поэтому для одинаковых ядер в разном окружении наблюдаются разные резонансные частоты, обусловленные химическим сдвигом – δ .

Такие химические сдвиги δ измеряют по отношению к положению резонансного сигнала какого-либо эталонного соединения в единицах измерения, выражаемых в одной миллионной доли (м.д., ppm).

Значения δ находят из условий нормирования по отношению к стандарту:

$$\delta = \left(\frac{H - H_{cm}}{H_{cm}} \right)_{\nu} \cdot 10^6 = \left(\frac{\nu - \nu_{cm}}{\nu_{cm}} \right)_H \cdot 10^6, \text{ м.д.}$$

Химические сдвиги не зависят от H_0 и ν_0 , но они характерны для определенных структурных групп.

В методе ЯМР- 1H за стандарт обычно принимают поглощение ядер тетраметилсилана, содержащих 12 равноценных протонов. Сигнал тетраметилсилана регистрируется в виде узкого нерасщепленного (синглетного) пика, δ которого принят за нуль. Для протонов других групп (CH , CH_2 , CH_3 , OH) положение пика зависит от окружения. Например, в спектре этанола CH_3CH_2OH в

соответствии с тремя видами протонов наблюдаются три группы полос поглощения (рис. 79).

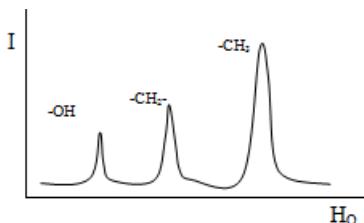


Рисунок 79 – ПМР спектр этанола

ЯМР с Фурье-преобразованием. Для повышения эффективности ЯМР-анализа удобно отказаться от последовательной развертки спектра в пользу возбуждения всех возможных резонаторов. Образец подвергают действию излучения, несущего все частоты из интересующего экспериментатора диапазона, а затем производят Фурье-преобразование зависимости сигнала от времени в зависимость от частоты. Метод не требует применения интерферометра, поскольку непосредственная обработка сигнала возможна в шкале времени ЯМР.

Применение ЯМР-спектроскопии. Возможности, которые открывает метод ЯМР-спектроскопии для аналитических целей, отражает рис. 80.

Качественный ЯМР-анализ. Метод ЯМР имеет высокую ценность при идентификации веществ. Для ЯМР составлены атласы спектров (издания Aldrich, Sadler, Varian). Метод позволяет также устанавливать структуру химических соединений. Он может быть использован для сертификации, например, растительного сырья и продукции на его основе.

Количественный ЯМР-анализ. Интегральные интенсивности на ЯМР-спектре пропорциональны числу резонирующих ядер в данной группе. Это делает возможным проведение количественных определений данным методом. Важным достоинством количественного анализа методов ЯМР является то, что он в отличие от многих методов (хроматография, спектроскопия) не нуждается в чистом образце определяемого вещества.

Однако, при использовании метода необходимо какое-либо индивидуальное вещество в качестве внутреннего стандарта (например, в ЯМР – ^{19}F в качестве стандарта используют CCl_3F).

Примеры использования ЯМР-методов. Круг соединений, которые могут быть определены данным методом, достаточно широк. Он включает: органические вещества (в том числе вещества, содержащие водородные связи), биологические объекты (установление структуры соединений, входящих в состав клетки - аминокислот, липопротеинов, фосфолипидов), неорганические соединения.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности применения ЯМР-спектроскопии для установления качества продукции, рассмотрим ее использование в виноделии. Известно, что изотопный состав растений зависит от вида растений, от среды, в которой растения произрастают (состав почв и воздуха, освещенность, влажность, температура). В настоящее время разработана методика, основанная на спектроскопии ЯМР, позволяющая определить содержание изотопов водорода (и углерода). «ЯМР-дегустация» позволяет оценить качество продукции (например, применял ли производитель при изготовлении водки спирт из гидролизованной целлюлозы), установить, в какой стране или какой местности она произведена, и даже определить возраст (по содержанию изотопов углерода), что бывает очень важно для установления подлинности винодельческой продукции. Так, специалистами фирмы «Евродинс» некоторое время назад было установлено, что в некоторых винах «Божоле» - до половины спирта имеет искусственное происхождение за счет добавленного сахара. В целом, методика пригодна для оценки качества как самого растительного сырья, так и произведенной из него продукции. Таким образом, метод может быть использован для сертификации винодельческой (спиртовой) продукции и сырья.

Однако, в основном ЯМР-методы служат для целей установления структуры химических соединений, поскольку дают информацию о природе, количестве, структуре, геометрии, кристаллической симметрии и др. С их помощью чаще проводят идентификацию веществ, причем эффективность решения такой задачи возрастает при совместном рассмотрении ЯМР-, ИК- (КР-) и МАС- спектров.

В последние годы ЯМР-спектроскопия *in situ* с успехом используется при изучении механизмов химических реакций,

например в процессе гомогенного катализа. В этом случае химическая реакция протекает в кювете, расположенной в поле ЯМР-спектроскопа, и по измерению спектра в ходе реакции можно с уверенностью судить об изменении химического строения вплоть до идентификации промежуточных соединений.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Метод основан на спектроскопическом наблюдении переходов между различными уровнями ориентации электронного спина. Неспаренный электрон вследствие вращения вокруг оси обладает магнитным спиновым моментом и стремится под действием внешнего магнитного поля ориентироваться в направлении последнего. Энергия возбуждения неспаренных электронов лежит в микроволновой области и связана с напряженностью постоянного магнитного поля уравнением (77), в котором g является электронным спектроскопическим фактором расщепления, а β представляет собой магнитный момент электрона (магнетон Бора). Как и в ЯМР-спектроскопии, для определенного отношения $\nu(H_i)/H_0$ g -фактор зависит от природы вещества. Для свободного электрона он достигает значения $g_0 = 2,00232$, для неспаренных электронов в молекулах, радикалах, атомах, ионах он отклоняется на величину δg :

$$g = g_0 + \delta g.$$

Величина и знак δg зависят от состояния связывания и от симметрии кристаллов или молекул.

Соединения, не содержащие парамагнитных центров, можно изучать ЭПР методом, если их перевести в свободные радикалы. Поэтому метод имеет значение для выявления и количественного определения свободных радикалов.

Информация, получаемая методом электронного парамагнитного резонанса, представлена на рис. 80.

ЭПР-спектроскопия нашла широкое применение в исследованиях поверхности веществ и поверхностных соединений (адсорбционных явлений): при изучении физико-химических свойств адсорбентов, при анализе поверхности гетерогенных катализаторов, в фотохимии и др.

5 Хроматографические методы

5.1 Теоретические основы хроматографических процессов

Хроматография — это динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижная, а другая — подвижная, которая непрерывно перемещается вдоль неподвижной фазы.

Хроматография открыта и разработана русским ботаником *М.С. Цветом* в 1903г. Используя этот метод, он успешно разделил растительный пигмент хлорофилл на несколько компонентов.

В основе хроматографического разделения лежит процесс распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися фазами. Пробу вводят в подвижную фазу, которой может быть жидкость или газ. Подвижная фаза движется относительно неподвижной фазы, находящейся в колонке или в плоском тонком слое. Различия в силе взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой, т.е. различия в их сорбционных свойствах приводят к тому, что компоненты перемещаются с различными скоростями вдоль слоя сорбента и при достаточно большом времени движения разделяются.

Под *сорбцией* понимают поглощение паров, газов или растворенных веществ жидкими или твердыми поглотителями (*сорбентами*). Обратный процесс называется *десорбцией*. Вещество, которое сорбируется, называется *сорбатом*.

Различают в общем случае четыре вида сорбции: адсорбция – поглощение вещества на поверхности твердого или жидкого тела; абсорбция – поглощение вещества в объеме твердого или жидкого тела; хемосорбция – поглощение веществ жидкими или твердыми сорбентами с образованием химических соединений; капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах или капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

В соответствии со способом разделения различают колоночную и плоскостную хроматографии.

В колоночном варианте разделение проводят в колонке, в которой все компоненты проходят одно и то же расстояние и регистрируются на выходе из колонки.

В плоскостном варианте – на бумаге или тонком слое сорбента (бумажная, тонкослойная хроматографии).

Газовая хроматография осуществляется только в колоночном варианте.

Жидкостную хроматографию можно осуществить как в колоночном, так и в плоскостном вариантах. Оба они основаны на одних и тех же физико-химических принципах.

В таблице 3 приведена классификация методов колоночной хроматографии в соответствии с природой подвижной и неподвижной фаз. Хроматографические методы можно классифицировать и с точки зрения механизма разделения веществ. Самыми важными из них являются распределительный и адсорбционный механизмы. Адсорбционная хроматография основана на непосредственном взаимодействии молекул вещества с поверхностью неподвижной фазы (газо-твердофазная, жидкостно-твердофазная хроматография, табл. 3). В распределительной хроматографии неподвижной фазой служит жидкость, иммобилизованная на твердом носителе (газо-жидкостная, жидкостно-жидкостная хроматографии). Другие механизмы разделения будут рассмотрены ниже.

Теоретические основы хроматографических методов можно рассмотреть применительно к колоночной хроматографии.

В зависимости от способа перемещения анализируемой смеси вдоль слоя неподвижной фазы различают проявительный (элюентный), вытеснительный и фронтальные методы хроматографии.

Проявительный (элюентный) метод заключается в том, что хроматографируемые вещества переносятся через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы — *элюента*, сорбирующегося слабее любого вещества разделяемой смеси. На выходе из слоя неподвижной фазы разделенные вещества размещаются зонами в потоке *элюата* (подвижная фаза с разделяемыми компонентами смеси), в промежутке между которыми выходит чистый элюент. Процесс вымывания вещества из колонки называется *элюированием*.

Вытеснительный метод заключается в переносе разделяемой смеси потоком подвижной фазы — вытеснителя, сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси. При этом образуются отдельные зоны, содержащие вещества, располагающиеся в порядке возрастания их сорбируемости.

Таблица 3 - Классификация методов колоночной хроматографии с точки зрения природы подвижной и неподвижной фаз

Вид хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Доминирующий механизм разделения	Техника выполнения
-------------------	----------------	------------------	----------------------------------	--------------------

Газовая хроматография

Газо-адсорбционная	Газ	Твердое тело	Адсорбция	Колоночная
Газо-жидкостная	Газ	Жидкость на поверхности твердого носителя	Распределение (растворение)	Колоночная

Жидкостная хроматография

Твердо-жидкостная	Жидкость	Твердое тело	Адсорбция	Колоночная, плоскостная
Жидкость-жидкостная	Жидкость	Жидкость на поверхности твердого носителя	Распределение	Колоночная, плоскостная
Ионообменная	Жидкость	Твердое тело	Ионный обмен	Колоночная, плоскостная
Эксклюзионная	Жидкость	Жидкость в порах геля	Диффузия молекул	Колоночная

Во фронтальном методе смесь непрерывно пропускается через слой неподвижной фазы, при этом образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов в порядке возрастания их сорбируемости.

Из описанных выше методов в химическом анализе преобладающим является проявительный. В этом варианте хроматографии пробу, растворенную в подвижной фазе, вводят в начало колонки. Затем через колонку пропускают подвижную фазу до тех пор, пока все компоненты пробы не разделятся на отдельные зоны, последовательно выйдут из колонки и не будут зарегистрированы на выходе из нее. Несмотря на постоянную скорость перемещения подвижной фазы, средняя скорость движения веществ вдоль колонки определяется силой их взаимодействия с неподвижной фазой. Чем сильнее вещество взаимодействует с неподвижной фазой, тем медленнее оно движется, тем дольше находится в колонке.

В ходе хроматографического разделения веществ расстояния между зонами непрерывно увеличиваются, в то же время сами зоны непрерывно уширяются, что снижает эффект разделения. Улучшить разделение компонентов можно за счет двух факторов: увеличения различия в скоростях движения зон и уменьшения уширения зон. Численные величины, характеризующие то и другое явления, будут рассмотрены в следующих разделах.

Хроматографические параметры

Для описания колоночного варианта хроматографического процесса используют метод выходной кривой. При этом регистрируют изменение свойства потока элюата, содержащего компоненты разделяемой смеси. Кривую зависимости свойства потока элюата (концентрации или пропорциональной ей величины) от его объема или времени элюирования называют ***хроматограммой***. Хроматограммы бывают дифференциальные, показывающие мгновенное значение какого-либо свойства потока подвижной фазы в определенный промежуток времени, и интегральные, показывающие суммарное значение какого-либо свойства подвижной фазы за определенный промежуток времени. На практике чаще всего используются первые.

На рис. 81 представлена идеализированная дифференциальная хроматограмма смеси двух веществ, которая является графической зависимостью аналитического сигнала (концентрации или пропорциональной ей величины) от времени хроматографирования (можно от объема элюента). Хроматограмма обычно состоит из

нулевой линии и пиков, которые соответствуют отдельным компонентам анализируемой смеси.

Основными параметрами хроматографического пика являются время удерживания, его высота, ширина и площадь. Высота пика (h) - это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Ширина пика (μ) — отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к сторонам пика, $\mu_{0,5}$ — расстояние между точками контура пика на середине его высоты. Площадь пика рассчитывается по формуле $S = h \cdot \mu_{0,5}$ и является мерой количества вещества.

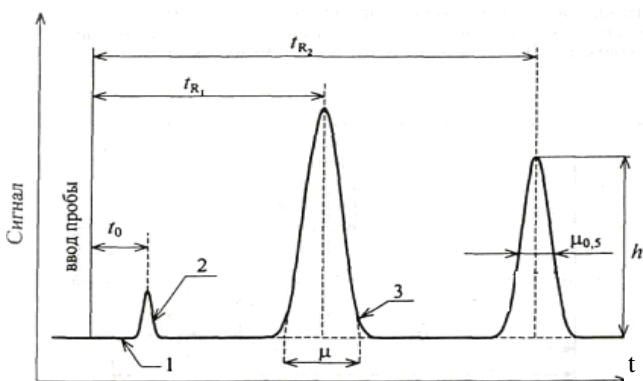


Рисунок 81 - Дифференциальная хроматограмма:

1 - нулевая линия; 2 - пик несорбирующегося вещества; 3 - пик определяемого вещества

Время удерживания (t_R) — это время с момента ввода анализируемой смеси в колонку до момента элюирования максимального количества компонента (время, соответствующее достижению максимума пика). Время удерживания не зависит от количества пробы, зависит от природы разделяемых веществ и неподвижной фазы, температуры, скорости подвижной фазы, параметров колонки. Время t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества, часто называемое мертвым временем. Оно представляет собой чистое время нахождения вещества в подвижной фазе. Разность между общим временем удерживания и мертвым временем называется исправленным временем удерживания:

$$t'_R = t_R - t_0. \quad (78)$$

Исправленное время удерживания соответствует времени нахождения вещества в неподвижной фазе и является истинной характеристикой удерживающей способности.

Для характеристики удерживания наряду с t_R часто используют понятие *удерживаемого объема* (V_R) – объема подвижной фазы, необходимого для элюирования компонента

$$V_R = v \cdot t_R, \quad (79)$$

где v – скорость подвижной фазы. Исправленный удерживаемый объем соответственно равен

$$V'_R = V_R - V_0, \quad (80)$$

где V_0 – так называемый мертвый объем, который включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом, объем коммуникаций хроматографа от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до регистрирующего устройства.

При постоянных условиях хроматографирования время удерживания (t_R) и удерживаемый объем (V_R) являются качественной характеристикой веществ и используется в качественном анализе.

Основной характеристикой удерживания, наиболее объективно отражающей степень взаимодействия данного вещества с сорбентом, является *коэффициент емкости* или *фактор удерживания* k' . Коэффициент емкости, в отличие от времени удерживания и удерживаемого объема, зависит только от параметров хроматографической системы (типа сорбента, состава элюента, температуры и т.п.) и не зависит от геометрических размеров колонки и скорости потока элюента. Коэффициент емкости показывает, во сколько раз вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной. Из экспериментальных данных его вычисляют по формуле:

$$k' = t'_R / t_0. \quad (81)$$

Эмпирически установлено, что оптимальные значения k' лежат в пределах 1,5 – 4. При слишком малых значениях k' компоненты слишком быстро вымываются из колонки и поэтому плохо разделяются. Слишком большие величины коэффициентов емкости означают большую длительность хроматографического разделения.

На основании рассмотренных характеристик проводят определение состава смеси и оценку эффективности хроматографического разделения.

Физико-химические основы хроматографического процесса

Скорость перемещения веществ в смеси вдоль слоя неподвижной фазы различна за счет различий их межмолекулярных взаимодействий с подвижной и неподвижной фазами. Чем сильнее вещество взаимодействует с неподвижной фазой, тем медленнее оно движется, тем большее время оно находится в колонке. В ходе хроматографического процесса компоненты пробы непрерывно распределяются между все новыми и новыми порциями неподвижной и подвижной фаз. Распределение вещества при достижении равновесия характеризуется коэффициентом распределения $K_{расп.}$:

$$K_{расп.} = \frac{C_{непод.ф.}}{C_{подв.ф.}}, \quad (82)$$

где $C_{непод.ф.}$ и $C_{подв.ф.}$ – концентрации вещества в неподвижных и подвижных фазах соответственно. Коэффициент распределения $K_{расп.}$, а следовательно, и сорбционное равновесие молекул, зависит от природы хроматографируемого вещества и его содержания (при $C < 10^{-5}$ г), от природы подвижной и неподвижной фаз, от температуры и давления.

При больших значениях $K_{расп.}$ вещество продвигается по сорбенту сравнительно медленно, при малых значениях – быстро. Таким образом, скорость движения вещества вдоль сорбента определяется величиной коэффициента распределения и характеризуется такими экспериментальными величинами, как время удерживания, удерживаемый объем и коэффициент емкости.

При постоянной температуре сорбция увеличивается с ростом концентрации раствора или давления подвижной фазы. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной t° называется изотермой сорбции (рис. 82). Математически эта зависимость выражается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (83)$$

где a – количество сорбируемого вещества при равновесии; a_{∞} – максимальное количество вещества, которое может быть сорбировано на данном сорбенте; $b = k_1/k_2$, k_1 и k_2 – константы скорости процессов сорбции и десорбции. c – концентрация вещества (в адсорбционной

хроматографии c – концентрация вещества на единицу поверхности моль/см²).

В области небольших концентраций изотерма линейна и уравнение Ленгмюра переходит в уравнение линейной изотермы сорбции (уравнение Генри):

$$a = a_{\infty} b c = \Gamma c, \quad (84)$$

где Γ – коэффициент Генри, который равен отношению концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах. Вещества с меньшим Γ вымываются из сорбента легче, и скорость их перемещения будет больше.

Существует три типа изотерм сорбции – линейная (изотерма Генри), выпуклая (изотерма Ленгмюра) и вогнутая (рис. 82).

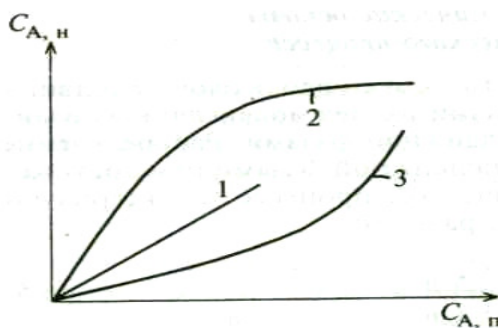


Рисунок 82 - Формы изотерм сорбции:
1 - линейная (изотерма Генри);
2 - выпуклая (изотерма Ленгмюра); 3 - вогнутая

Изотермы Ленгмюра представляют собой выпуклые по отношению к оси абсцисс кривые, кривизна которых уменьшается по мере повышения температуры, резко снижающей величину сорбции. В случае вогнутой изотермы сорбции сорбционное насыщение не достигается, так как преобладает более сильное взаимодействие молекул сорбат - сорбат или сорбат - подвижная фаза, чем сорбат - сорбент. В хроматографии предпочитают работать именно в линейных областях изотерм, так как в этом случае скорость перемещения веществ (V_R) не зависит от их концентрации, а определяется коэффициентом Генри.

Форма изотермы сорбции определяет форму хроматографического пика.

На рис. 83. представлены схемы распределения разделяемых веществ по слою сорбента и хроматограммы, соответствующие различным формам изотерм сорбции.

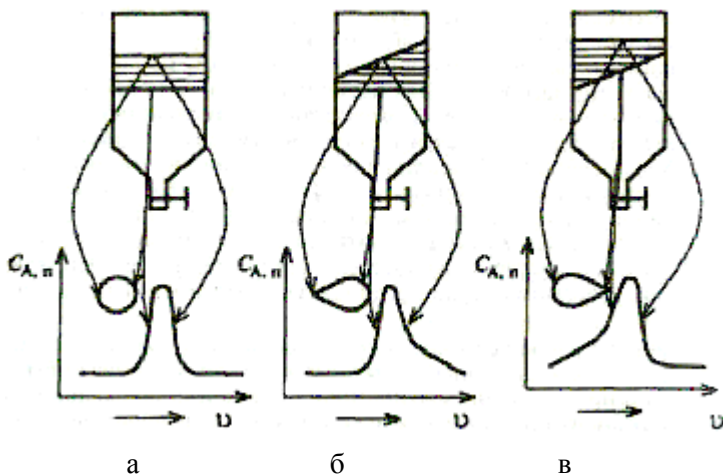


Рисунок 83 - Схема распределения хроматографируемого вещества по слою сорбента и соответствующие хроматограммы:

а - при линейной изотерме сорбции; б - при выпуклой изотерме сорбции; в - при вогнутой изотерме сорбции

При линейной сорбции вещества наблюдается симметричный хроматографический пик (рис. 83а). При выпуклой изотерме сорбции зоны с большей концентрацией будут двигаться с более высокой скоростью, верхняя граница зоны размывается и образуется "хвост" на хроматограмме (рис. 83б). При вогнутой изотерме сорбции зоны с большей концентрацией будут двигаться с меньшей скоростью. В этом случае происходит уширение переднего фронта хроматографического пика (рис. 83в).

Существенным отличием распределительной хроматографии от адсорбционной является то, что изотерма абсорбции линейна в более широком интервале концентраций, чем изотерма адсорбции.

Критерии эффективности хроматографического процесса

Для описания хроматографического процесса известно несколько теорий. Существенное значение имеют теория теоретических тарелок и кинетическая теория.

Теория теоретических тарелок трактует хроматографический процесс как серию последовательных однократных актов разделения. Создатели этой теории Мартин и Синдж (Нобелевская премия 1952 г.) ввели понятие числа теоретических тарелок (N) и высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ, H).

Теория теоретических тарелок вводит допущение, что хроматографический слой состоит из ряда равновесных зон (теоретических тарелок). Под теоретической тарелкой понимается условный участок колонки, в пределах которого устанавливается равновесие частиц хроматографируемого вещества между подвижной и неподвижной фазами. Движение вещества вдоль колонки можно представить как последовательный его перенос с одной теоретической тарелки на другую. Чем больше теоретических тарелок в колонке, т.е. чем большее число раз устанавливается равновесие, тем эффективнее колонка и тем уже пики на хроматограмме.

Количественной мерой эффективности хроматографической колонки служит число теоретических тарелок (N), которое рассчитывают непосредственно из хроматограммы:

$$N = 5,54(t_R/\mu_{05})^2. \quad (85)$$

Для сравнения эффективности различных колонок используют высоту (H), эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$H = L/N, \quad (86)$$

где L – длина слоя сорбента (колонки), см.

Величина H – это высота слоя сорбента, в объеме которого достигается однократное распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами. Чем меньше H , тем уже пики на хроматограмме. В случае высокоэффективной колонки размывание полос небольшое, пики узкие, величина H составляет 0,3-1 мм. В идеальном случае H приближается к диаметру зерна сорбента.

Следует отметить, что величина H не может служить характеристикой четкости хроматографического разделения веществ, а является лишь мерой расширения пика. Термодинамический фактор размывания связан с формой изотермы сорбции. Размывание

хроматографической зоны будет симметричным (без деформации) в том случае, если распределение вещества подчиняется линейной изотерме сорбции.

Теория теоретических тарелок дает возможность сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонки, но она является лишь приближенной моделью явлений, реально происходящих в колонке. На самом деле хроматографический процесс является не периодическим, а непрерывным. Состояние равновесия между фазами, как правило, не достигается. Теория теоретических тарелок не учитывает реальные физические процессы в хроматографическом слое, такие как кинетика перемещения подвижной фазы, различные виды диффузии. Эти явления нашли свое объяснение в кинетической теории.

Согласно кинетической теории размывание хроматографических пиков обусловлено, главным образом, тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых может быть оценен с помощью уравнения Ван-Деемтера:

$$H=A+ B/v + C v , \quad (87)$$

где v – линейная скорость потока.

Слагаемое A определяет вклад в ВЭТТ вихревой диффузии, которая возникает из-за различных путей потока подвижной фазы (газа, жидкости) между частицами неподвижной фазы. Скорость перемещения молекул вещества подвижной фазы по более широким каналам между частицами неподвижной фазы выше, чем по узким каналам. Величина A обратно пропорциональна коэффициенту диффузии в подвижной фазе и связана (пропорциональна) с размером частиц неподвижной фазы и диаметром колонки.

Слагаемое B/v отражает молекулярную (продольную) диффузию, связанную с продольным хаотичным движением молекул вещества в подвижной фазе. Это единственное слагаемое, величина которого не зависит от размеров частиц неподвижной фазы. Она пропорциональна коэффициенту диффузии молекул вещества в подвижной фазе и возрастает с уменьшением его молярной массы.

В жидкостной хроматографии вследствие малого значения коэффициента диффузии по сравнению с аналогичной величиной в газовой хроматографии слагаемым B часто пренебрегают. Молекулярная диффузия вносит существенный вклад в размывание зоны при малых скоростях потока подвижной фазы.

Константа C характеризует процессы массопереноса к неподвижной фазе и от нее. Размывание зоны происходит вследствие разного времени пребывания молекулы сорбируемого вещества в сорбенте из-за разной глубины пор или вследствие проникновения на разную глубину в жидкую пленку неподвижной фазы. Для жидкой неподвижной фазы преобладающим механизмом разделения является распределительный. В этом случае размывание пиков увеличивается с увеличением толщины слоя иммобилизованной жидкости и уменьшения коэффициентов диффузии в неподвижной фазе. Для твердой неподвижной фазы скорость массопереноса определяется скоростью процессов адсорбции и десорбции.

Чем меньше коэффициенты A , B , C , тем меньше вклад различных видов диффузии в процесс размывания веществ, тем уже пики на хроматограмме. Существует оптимальная скорость потока, при которой H – минимальна.

Кривая зависимости ВЭТТ от скорости подвижной фазы представлена на рис. 84.

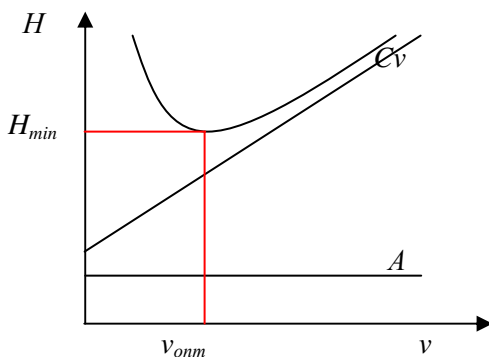


Рисунок 84 - Зависимость ВЭТТ от скорости подвижной фазы

Эти зависимости для газовой и жидкостной хроматографии несколько отличаются. Для жидкостной хроматографии минимум лежит при значительно меньших скоростях, чем для газовой. Столь малые скорости в реальных хроматографических разделениях вообще не используются. Величина ВЭТТ в жидкостной хроматографии также значительно меньше, чем в газовой. Однако в жидкостной хроматографии обычно применяют более короткие колонки (25-50

см), чем в газовой (до 50 м), поэтому числа теоретических тарелок в обоих методах оказываются сопоставимыми.

При хроматографическом разделении всегда стремятся достичь высокой эффективности при малой продолжительности анализа. Это оказывается возможным, если зависимость H от скорости потока выражается достаточно пологой кривой.

Для уменьшения величины ВЭТТ существуют следующие возможности:

- уменьшение размера частиц и толщины слоя иммобилизованной жидкой неподвижной фазы;
- увеличение однородности размеров частиц неподвижной фазы и упаковки колонки;
- уменьшение внутреннего диаметра колонки;
- использование неподвижных фаз с высокими коэффициентами диффузии и подвижных фаз с низкими коэффициентами диффузии. В газовой хроматографии коэффициенты диффузии в подвижной (газовой) фазе существенно уменьшаются с уменьшением температуры.

Поскольку коэффициенты диффузии для различных молекул различаются, степень уширения пика зависит от молярной массы вещества. Для малых молекул размывание пиков, как правило, меньше.

Разделительная способность хроматографического метода определяется как эффективностью колонки, так и селективностью неподвижной фазы.

В основе селективности неподвижной фазы лежит различие межмолекулярных взаимодействий хроматографируемых веществ с неподвижной фазой. Общая энергия межмолекулярных взаимодействий складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил и энергии специфического взаимодействия.

Дисперсионные силы возникают между любыми (даже неполярными) частицами. Эти силы обусловлены непостоянством электронной плотности в очень малых промежутках времени. В любой момент времени в результате непрерывного движения электронов молекулы обладают дипольными моментами, создающими электронные поля, которые индуцируют диполи в молекулах. Дисперсионные взаимодействия проявляются только на очень малых

расстояниях и изменяются пропорционально $1/r^6$. Они универсальны и характерны для любых атомов и молекул.

Постоянный дипольный момент молекулы μ может индуцировать дипольный момент в соседней молекуле. Индуцированный дипольный момент всегда направлен в сторону индуцирующего диполя. Таким образом, между двумя молекулами возникает индукционные взаимодействия, также влияющие на разделение веществ.

Ориентационные силы возникают вследствие стремления к энергетически выгодной ориентации молекул, имеющих постоянные диполи.

Специфические силы взаимодействия - это водородная связь, донорно-акцепторное взаимодействие, комплексообразование и т. д.

Для характеристики селективности неподвижной фазы рассчитывают коэффициент селективности α по формуле

$$\alpha = t'_{R,2}/t'_{R,1} = k'_2/k'_1 \quad (88)$$

где $t'_{R,1}$ и $t'_{R,2}$ - исправленные времена удерживания двух веществ. Разделение веществ в данных условиях возможно, если $\alpha > 1$. Коэффициент селективности растет с увеличением k' , но эта зависимость нелинейна, и прирост α ощутим при увеличении k' примерно до 3 - 4. Слишком большое изменение селективности приводит к возрастанию времени анализа. Однако коэффициент селективности характеризует только взаимное расположение двух хроматографических пиков (точнее, их максимумов). В то же время степень разделения зависит также от величины размывания пиков, т.е. эффективности колонки.

Можно проиллюстрировать зависимости степени разделения двух веществ от эффективности колонки и селективности неподвижной фазы (рис. 85).

Обобщающим параметром, характеризующим степень разделения веществ, с учетом этих двух факторов, является *фактор разрешения R*.

Для пиков двух веществ он вычисляется как:

$$R = \Delta l / (\mu_{0,5(i)} + \mu_{0,5(i+1)}), \quad (89)$$

где Δl - расстояние между максимумами двух соседних пиков, $\mu_{0,5(i)}$ и $\mu_{0,5(i+1)}$ - ширина пика на половине его высоты для двух соседних пиков.

Если $R = 1$, перекрытие зон составляет 2% и разделение считается приемлемым. При $R > 1$ проводят количественный анализ, т.к. разделение считается хорошим.

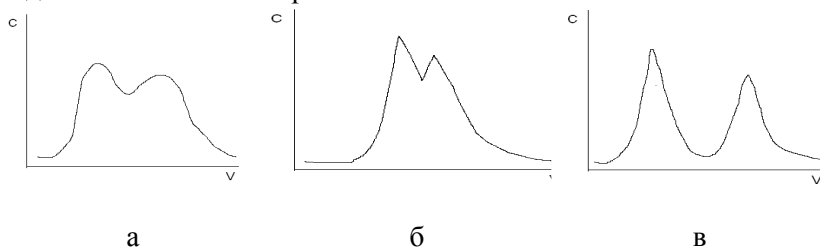


Рисунок 85 - Зависимость степени разделения смеси двух веществ от эффективности колонки и селективности неподвижной фазы:

а – высокая селективность, но плохая эффективность; б – высокая эффективность, но плохая селективность; в – высокая эффективность, достаточная селективность

Аналитическое применение метода

Качественный анализ. В результате разделения анализируемой смеси получают хроматограмму, на которой при полном разделении число пиков будет соответствовать числу компонентов смеси.

Характеристики удерживания веществ определяются условиями опыта и природой соединений, что позволяет использовать их для целей идентификации хроматографируемых веществ. После разделения смеси на колонке и регистрации хроматограммы для качественной характеристики компонентов можно использовать абсолютные величины удерживания t_R , V_R (условия хроматографирования должны быть строго постоянными). Чтобы снизить влияние случайных факторов на результаты идентификации возможно применение относительных величин удерживания, для получения которых хроматографируют в этих же условиях вещество, выбранное в качестве стандарта. Отношение времен удерживания компонента и стандарта дает относительное время удерживания ($t_{\text{относит}}$): $t_{\text{относит}} = t_{Ri} / t_{R\text{станд}}$, которое мало зависит от колебаний температуры и скорости подвижной фазы.

Идентификацию веществ можно проводить несколькими способами:

1. Сравнением характеристик удерживания (t_R , V_R , $t_{относит}$) компонентов исследуемой смеси с характеристиками эталонных соединений, полученных в тех же условиях.

2. Использованием графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания компонентов и такими физико-химическими свойствами веществ, как молекулярная масса, температура кипения, число углеродных атомов, функциональных групп и т.д.

3. В газо-жидкостной хроматографии используют также индексы удерживания Ковача I:

$$I = 100 \frac{\lg(t_i / t_n)}{\lg(t_{n+1} / t_i)} + 100n, \quad (90)$$

где t – время удерживания; n – число атомов углерода в углеводороде (алкане).

Стандартом при определении индекса удерживания являются два соседних нормальных алкана, один из которых элюируется до, а второй после исследуемого соединения, т.е. $t_n < t_i < t_{n+1}$.

4. Путем последующего использования химических и физико-химических методов анализа для определения природы разделенных компонентов.

5. Применением химических реакций до или после разделения веществ на колонке.

Количественный анализ. Для количественных хроматографических определений используется зависимость площади хроматографического пика S_i от количества или концентрации компонента в пробе: $S_i = f(C_i)$.

Площадь пиков S_i на хроматограммах измеряют различными способами. Сейчас для измерения площадей пиков широко используют компьютерные методы численного интегрирования. При ручной обработке хроматограмм используют уравнение

$$S_i = h \cdot \mu_{0,5}, \quad (91)$$

где h – высота хроматографического пика, в см; $\mu_{0,5}$ – ширина пика на половине его высоты, в см.

Существует несколько методов количественной хроматографии.

Метод внутренней нормализации основан на том, что массовое содержание определяемого компонента в анализируемой смеси соответствует отношению площади пика этого компонента к сумме площадей всех пиков на хроматограмме. Метод применяют для

химически сходных веществ, хроматограмма должна содержать пики всех компонентов смеси, сумма площадей которых принимают за 100%. Концентрацию определяемого компонента C_i (в %) находят по формуле:

$$C_i = K_i \cdot S_i \cdot 100 / \sum (K_i \cdot S_i) \quad (92)$$

Поправочный коэффициент K_i учитывает чувствительность детектора к компонентам смеси и может быть определен при хроматографировании подобных смесей с известным содержанием определяемого компонента.

Наиболее распространенный способ определения поправочных коэффициентов заключается в последовательном хроматографировании серии бинарных смесей, составленных из определяемого компонента (i) и стандарта (cm), калибровочные коэффициенты рассчитывают по формуле:

$$K_i = S_{cm} \cdot C_i / S_i \cdot C_{cm} \quad (93)$$

Недостатки метода: необходимость использования эталонных растворов.

Метод градуировочного графика (или метод абсолютной калибровки) заключается в построении градуировочной зависимости площади пика от количества вещества в анализируемой пробе (Q).

Недостатки метода – необходимость точного дозирования пробы, использования эталонных растворов и строгое постоянство условий опыта.

В методе внутреннего стандарта изменение условий хроматографирования учитывают с помощью введения в изучаемую смесь и эталонные растворы вещества - стандарта.

Метод используется чаще, так как он не требует точной дозировки пробы, пригоден для анализа смесей разнородных веществ, на него мало влияют условия опыта. В анализируемую смесь и в эталонные растворы вводят одинаковую концентрацию внутреннего стандарта – вещества, близкого по свойствам к большинству компонентов смеси. На всех хроматограммах сравнивают площади пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта S_i/S_{cm} . Эта величина будет соответствовать отношению концентраций C_i/C_{cm} . Поскольку концентрация внутреннего стандарта постоянная, то градуировочную зависимость строят в координатах $S_i/S_{cm} = f(C_i)$, используя эталонные растворы. Для анализируемой смеси определяют

S_x/S_{cm} и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Недостатки метода: необходимость использования эталонных растворов, а также некоторое снижение точности при определении больших концентраций компонентов (больше 30-40%).

В методе добавок получают две хроматограммы: анализируемой смеси и этой же смеси с добавлением известной концентрации определяемого компонента $C_{доб.}$. Содержание анализируемого вещества рассчитывают по формуле:

$$C_i = [S_i C_{доб.} / (S_{i+доб.} - S_i)] \times 100, \% , \quad (94)$$

где S_i - площадь пика анализируемого вещества, $S_{i+доб.}$ - площадь пика с добавкой.

Преимуществами метода являются отсутствие необходимости идентификации остальных компонентов, использования эталонных растворов. Недостаток: необходимость соблюдения условий хроматографирования и постоянства объема вводимой пробы.

5.2 Газовая (газожидкостная) хроматография

В методе газовой хроматографии определяемые вещества испаряют и пропускают через колонку при помощи газа, являющегося подвижной фазой. Газ с веществами не взаимодействует и выступает только в роли их переносчика, поэтому в методе газовой хроматографии подвижную фазу обычно называют газом-носителем. Неподвижной фазой может быть твердое вещество, либо жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель. В первом варианте, называемом газо-твердофазным, реализуется адсорбционный механизм разделения. Во втором варианте, называемом газо-жидкостной хроматографией, основным механизмом разделения является распределительный, основанный на различной растворимости компонентов анализируемой смеси в пленке этой жидкости.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) и газовая хроматография в целом обладает рядом достоинств, благодаря которым и получила широкое применение в аналитической практике. Достоинствами ГЖХ являются:

- высокая разделительная способность и экспрессность процесса;

- возможность идентификации и количественного определения индивидуальных соединений многокомпонентных смесей;
- универсальность и высокая чувствительность;
- возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел;
- возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

Большие аналитические возможности газовой хроматографии позволяют применять ее в химической, нефтехимической, газовой, пищевой промышленности для контроля загазованности воздуха и примесей токсичных веществ в сточных водах, анализа пищевых продуктов и биологических жидкостей и т. д.

Прибор для проведения хроматографического процесса называют газовым хроматографом (рис. 86).

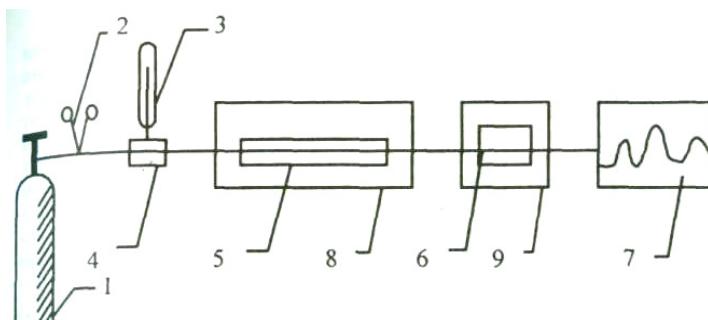


Рисунок 86 - Принципиальная схема газового хроматографа:

1 - газовый баллон; 2 - редуктор; 3 – дозатор; 4 - испаритель; 5 - хроматографическая колонка; 6 - детектор; 7 - регистратор; 8, 9 - термостаты

Подвижная фаза — газ-носитель непрерывно подается из баллона (1) через редуктор (2) в хроматографическую установку. Дозатор (3) предназначен для введения в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенного объема анализируемой смеси веществ в газообразном состоянии. Если анализируемая проба – жидкость, то ее объем, отмеренный дозатором, вводят в испаритель (4). Далее анализируемая проба с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку (5), где происходит разделение компонентов анализируемой смеси, затем в детектор (6). Детектор

фиксирует изменение какого-либо свойства смеси, определяемого ее составом. Сигнал детектора записывается регистратором (7) в виде хроматограммы. В современных приборах в качестве регистратора, как правило, используется персональный компьютер. Для обеспечения необходимых температурных режимов работы испарителя, колонки и детектора их помещают в термостаты (8, 9).

Дозатор. К дозатору, обеспечивающему введение в хроматографическую колонку определенного количества анализируемой смеси, предъявляются следующие требования: простота конструкции и удобство в обращении, отсутствие сорбционной и каталитической активности по отношению к компонентам пробы, воспроизводимость размера пробы и условий ее ввода. Для ввода газообразных и жидких проб чаще всего используют шприцы различного объема, краны-дозаторы.

Хроматографические колонки. Различают три типа колонок: насадочные, микронасадочные и капиллярные. Наибольшее распространение получили насадочные колонки благодаря простоте заполнения (твердый носитель, обработанный неподвижной фазой) и возможности применения детекторов средней чувствительности. Колонки той или иной формы обычно выбирают в соответствии с размерами термостата. Используют U- и W-образные колонки, спиральные трубки, прямые колонки. Их изготавливают из нержавеющей стали, стекла, тефлона, меди. Диаметр насадочных колонок колеблется от 3 до 10 мм и от 0,8 до 1,0 мм у микронасадочных колонок. Их длина составляет от 0,5 до 5 м. Капиллярные колонки представляют собой трубку диаметром 0,3 – 0,5 мм и длиной от 20 до 200 м. Функцию твердого носителя в капиллярной колонке выполняют ее стенки.

Газ-носитель. Природа газа-носителя и его параметры влияют на качество разделения веществ. Газ-носитель должен быть инертен по отношению к компонентам анализируемой пробы, сорбенту и конструкционным материалам хроматографа, во избежание перепада давлений в колонке вязкость его должна быть как можно меньшей. Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора, быть чистым, взрывобезопасным, доступным. В зависимости от конкретных условий и задач проведения хроматографического анализа в качестве газа-носителя используют гелий, аргон, азот, водород и т. д.

Твердый носитель. Твердый носитель служит для закрепления на его поверхности определенного количества неподвижной фазы в виде возможно более однородной пленки. Основное его назначение в ГЖХ – обеспечение наиболее эффективного использования неподвижной фазы.

Твердый носитель должен обладать следующими свойствами: химической и адсорбционной инертностью по отношению к хроматографируемым веществам; значительной удельной поверхностью, позволяющей нанести неподвижную фазу в виде тонкой пленки и не допускающей ее перемещения под действием силы тяжести; одинаковыми по форме и по размерам макропористыми частицами; достаточной механической прочностью; стабильностью при повышенных температурах.

Для получения малой толщины пленки неподвижной фазы твердый носитель должен иметь достаточно большую удельную поверхность ($0,5 - 4 \text{ м}^2/\text{г}$). В качестве твердых носителей чаще всего используют кизельгур, силикагель, хромосорбы, цеолиты, тефлон, стеклянные шарики и т. д.

Неподвижная фаза. Природа неподвижной фазы является основным фактором, определяющим последовательность выхода хроматографируемых веществ из колонки и отношение времени удерживания максимумов их зон. Неподвижная фаза должна отвечать следующим требованиям:

- быть селективной по отношению к хроматографируемым веществам;
- химически инертной по отношению к материалу колонки, твердому носителю, подвижной фазе и хроматографируемым веществам;
- химически стабильной;
- обладать малой вязкостью и низким давлением пара при рабочей температуре.

При выборе неподвижной жидкой фазы руководствуются общеизвестным химическим правилом: *«подобное растворяется в подобном»*. В соответствии с этим для разделения полярных веществ следует использовать полярные жидкие фазы. Они могут содержать функциональные группы $-CN$, $-C=O$, $-OH$ или сложноэфирные и характеризуются выраженной селективностью по отношению к полярным веществам: спиртам, органическим кислотам, аминам. Неполярные фазы представляют собой углеводороды или

силиконовые масла и используются для разделения углеводов и их галогенопроизводных. Для разделения простых эфиров, кетонов, альдегидов (веществ средней полярности) используются соответствующим образом модифицированные фазы.

Детекторы в газовой хроматографии. В качестве универсальных детекторов в газовой хроматографии используют детекторы теплопроводности (катарометры) и пламенно-ионизационные детекторы (ПИД). Для определения конкретных веществ все чаще используют масс-спектрометрические детекторы.

Принцип работы *катарометра* основан на том, что в присутствии определяемых веществ теплопроводность газа-носителя изменяется (как правило, уменьшается). Для гелия и водорода – наиболее подходящих для этого способа детектирования газов-носителей – теплопроводность в 6 - 10 раз выше, чем для большинства органических веществ. Теплопроводность измеряют при помощи специальной ячейки, в которую помещена нагреваемая электрическим током металлическая спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (Pt , W , их сплавы, Ni). Используют две одинаковые измерительные ячейки, одна из которых (сравнения) постоянно омывается потоком газа-носителя, другая (рабочая) – потоком газа на выходе из хроматографа. При появлении в рабочей камере компонента разделяемой смеси теплопроводность газа меняется и, соответственно, изменяется сопротивление спирали, измеряемое с помощью моста Уитстона (рис. 87). Сравнительный поток газа-носителя омывает нити ячеек R_1 и R_2 , а газ, поступающий из колонки, омывает нити измерительных ячеек C_1 и C_2 . Если у четырех нитей одинаковая температура (одинаковое сопротивление) мост находится в равновесии. При изменении состава газа, выходящего из колонки, Сопротивление нитей ячеек C_1 и C_2 меняется, равновесие нарушается и генерируется выходной сигнал, величина которого пропорциональна концентрации вещества в потоке газа-носителя. Катарометр может быть использован для детектирования органических, так и неорганических веществ. Он обладает невысокой чувствительностью и малоспецифичен.

В настоящее время наиболее распространенным детектором является *пламенно-ионизационный детектор*. Принцип его работы основан на увеличении электропроводности водородного пламени, помещенного в электрическое поле, в присутствии органических

веществ. Органические вещества, поступающие с потоком газаносителя из колонки, попадают в водородное пламя и там сгорают. Образующиеся в пламени ионизированные частицы заполняют межэлектродное пространство, что приводит к увеличению тока, регистрируемого с помощью электрода-коллектора (рис. 88).

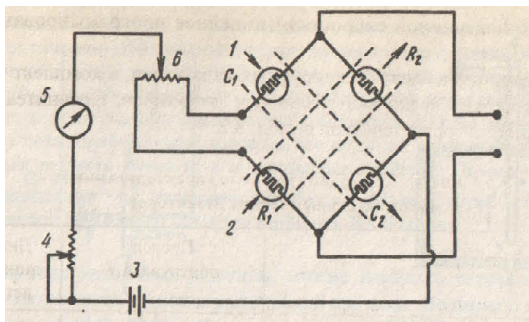


Рисунок 87 - Схема моста Уитстона:
1 – выход газа из колонки; 2 – ввод чистого газаносителя; 3 – источник тока; 4 – регулятор тока, проходящего через нити; 5 – миллиамперметр, 6 – установка нуля

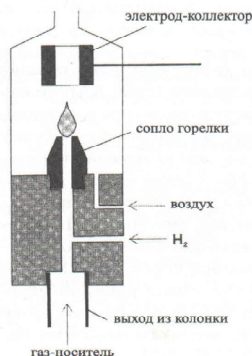


Рисунок 88 - Схема устройства пламенно-ионизационного детектора

ПИД реагирует практически на все соединения, кроме H_2 , инертных газов, O_2 , N_2 , оксидов азота, серы, углерода, а также воды. ПИД отличается очень низким пределом обнаружения и широким диапазоном линейности сигнала (6 - 7 порядков), поэтому он наиболее пригоден к определению следовых количеств.

5.3 Жидкостная хроматография

Согласно классификации хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз все хроматографические методы, использующие в качестве подвижной фазы жидкость, относят к жидкостной хроматографии (ЖХ). В пределах этой большой группы методы классифицируют по механизму взаимодействия молекул сорбата с неподвижной фазой: адсорбционная, распределительная, ионообменная и эксклюзионная хроматография. Однако классификация видов хроматографии по механизму разделения

достаточно условна, т.к. очень часто в реальном процессе параллельно протекают различные взаимодействия в зависимости от природы разделяемых веществ, подвижной и неподвижных фаз.

Благодаря ряду достоинств (универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокая чувствительность) ЖХ в последние десятилетия получила все большее распространение. Методом ЖХ можно анализировать смеси практически всех растворимых веществ, в том числе и тех, которые не могут быть проанализированы методом газовой хроматографии из-за их высоких температур кипения или термолабильности. Разделение в ЖХ проводят при низких температурах (20 – 60°C). Это улучшает разделение. Значительно более высокая эффективность разделения по сравнению с ГХ (число теоретических тарелок достигает до сотни тысяч на 1 м колонки).

В классическом варианте ЖХ, берущей начало с основополагающей работы Цвета (1906 г.), частицы неподвижной фазы имеют диаметр от 100 мкм и выше. Жидкость по колонке передвигается за счет силы тяжести, отдельные фракции элюата собираются и затем анализируются. При этом скорость потока подвижной фазы составляла не более 1 мл/мин, и разделение часто оказывалось слишком длительным.

Начиная с 60-х годов прошлого века, развивается вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В этом варианте используются сорбенты с размером частиц 3 – 10 мкм. Из кинетической теории известно (уравнение Ван-Деемтера), что высота, эквивалентная теоретической тарелке, зависит от коэффициента сопротивления массопереносу (C), который в свою очередь прямо пропорционален квадрату размера частиц носителя. Уменьшение размеров зерен существенно уменьшает ВЭТТ и увеличивает эффективность колонки. Кроме того, применение узких колонок с внутренним диаметром 4 – 6 мм вызвало необходимость повысить давление на входе в колонку до 15 – 400 МПа, чтобы увеличить скорость прохождения элюента.

Одновременно были разработаны детекторы, позволяющие определять до 10^{-10} г вещества: фотометрические (в УФ и видимой области), рефрактометрические, флуориметрические, амперометрические.

Большим достоинством ВЭЖХ является возможность реализовать все механизмы разделения - адсорбционный, распределительный, ионообменный, эксклюзионный. Основные теоретические положения ВЭЖХ и классической колоночной ЖХ практически одинаковы.

Первым был реализован адсорбционный механизм в форме жидкостно-твердофазной хроматографии. В настоящее время этот вид хроматографии используется для разделения неполярных веществ, пространственных изомеров, а также группового разделения, например, алифатических углеводородов и алифатических спиртов. Распределительный механизм лежит в основе жидкость-жидкостной хроматографии. Здесь наибольшее распространение получил вариант обращенно-фазовой хроматографии. В основе ионообменной хроматографии лежит явление ионного обмена. Эксклюзионная хроматография основана на молекулярно-ситовом эффекте, т.е. разделении молекул на пористом материале в соответствии с их размерами. Эти методы обычно называют гель-хроматографией.

Адсорбционная хроматография. В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии различают *нормально-фазовую* (НФХ) и *обращено-фазовую* (ОФХ) хроматографии. Традиционно принято считать, что в НФХ используют неполярную (малополярную) подвижную фазу и полярную неподвижную фазу (адсорбент). В ОФХ, наоборот, используется полярная подвижная фаза и неполярная неподвижная фаза. В ОФ адсорбционной хроматографии неполярным адсорбентом может быть графитированная сажа, кизельгур, диатомит, силикагель, химически модифицированный триметилхлорсиланом $ClSi(CH_3)_3$. В качестве подвижной фазы используют сильнополярные растворители, такие как вода или вода с добавлением спиртов, ацетонитрила, а разделению подвергаются соединения с неполярными группами.

В НФ адсорбционной хроматографии разделение осуществляется в результате взаимодействия вещества с полярным адсорбентом, как правило, силикагелем или оксидом алюминия. На рис. 89 показана поверхность структуры силикагеля, содержащая различные активные группы.

Разделение смеси веществ на отдельные зоны при прохождении ее через хроматографическую колонку обусловлено различием в их способности к взаимодействию с адсорбционными центрами

неподвижной фазы. В основе сорбции на поверхности адсорбента, имеющего в основном гидроксильные группы, лежат специфические взаимодействия между полярной поверхностью сорбента и полярными (или способными поляризоваться) группами и участками молекул.

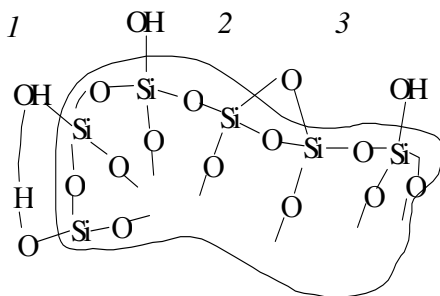


Рисунок 89 - Активные группы на поверхности силикагеля:

- 1 - связанные водородной связью силанольные;
- 2 - свободные силанольные $SiOH$;
- 3 - силоксановые $Si-O-Si$

К ним можно отнести образование водородной связи вплоть до образования π -комплексов или комплексов с переносом заряда. В отдельных случаях возможна хемосорбция, приводящая к образованию продуктов разложения или необратимой сорбции вещества.

Недостатки адсорбционной хроматографии (НФ-ВЭЖХ) связаны со способностью полярной неподвижной фазы (силикагеля или оксида алюминия) удерживать на своей поверхности микроколичества воды. Алканы (гексан, гептан и другие растворители), используемые в качестве основных элюентов в НФ-ВЭЖХ, содержат небольшие количества воды (на уровне десятков ppm). Силикагель, находящийся в колонке в качестве сорбента, выступает как осушитель этих растворителей, меняя при этом свою активность. Это приводит к изменению (плохой воспроизводимости) параметров удерживания разделяемых веществ (t_r , V_r), а также селективности разделения. По этой причине НФ-ВЭЖХ на силикагеле (окиси алюминия) была вытеснена распределительной ВЭЖХ.

Распределительная хроматография. Распределительный вариант хроматографии используется чаще, чем адсорбционный, ионообменный или эксклюзионный. Разделение веществ осуществляется на сорбентах с привитой фазой в *обращенно-фазовом* (ОФ) и *нормально-фазовом* (НФ) вариантах.

В распределительной ВЭЖХ разделение смеси на компоненты осуществляется за счет различия их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися фазами: растворителем (подвижная фаза) и привитой фазой на сорбенте (неподвижная фаза). При этом привитую на поверхность сорбента фазу можно воспринимать как пленку жидкости на носителе.

Основными привитыми фазами в НФ-ВЭЖХ являются нитрильная и аминная фазы. Эти группы придают достаточно высокую полярность неподвижной фазе. Поэтому их можно использовать как в нормально-фазовом (элюирование неполярными растворителями), так и в обращенно-фазном (элюирование полярными растворителями) вариантах. В качестве НФ-сорбентов они проявляют свойства, подобные силикагелю. Для них характерны те же элюотропные ряды растворителей, что и для силикагеля.

Вариант распределительной хроматографии, в котором используют сорбент с привитыми неполярными (например, алкильными) группами и в качестве элюента полярный растворитель (например, смесь метанола и воды, ацетонитрила и воды), получил название *обращенно-фазовой* (ОФ) ВЭЖХ. Этот метод, использующий неполярную неподвижную фазу и полярную подвижную фазу, стал основным в ВЭЖХ. Это связано с тем, что в ОФ-ВЭЖХ используются растворители, пригодные для растворения практически всех важнейших групп химических веществ. Кроме того, эти растворители удобны при использовании наиболее популярного в ВЭЖХ спектрофотометрического детектора.

Элюотропные ряды растворителей. Существует важное отличие механизма разделения веществ в газожидкостной хроматографии и ВЭЖХ. В ГЖХ взаимодействия веществ в подвижной (газовой, обычно гелий) фазе незначительны, поэтому селективность системы в основном определяется взаимодействиями разделяемых веществ с неподвижной фазой. В ВЭЖХ, напротив, подвижная (жидкая) фаза не является инертной к разделяемым веществам. Она может играть главную роль в процессе термодинамического распределения веществ между неподвижной и подвижной фазами из-за селективных взаимодействий компонентов анализируемой смеси с элюентом (смесью растворителей). По этой причине для эффективного разделения веществ в ВЭЖХ важную роль играет не только выбор сорбента, но и состав подвижной фазы.

Для оценки способности различных растворителей к вытеснению (элюированию) разделяемых веществ из колонки используется термин «элюотропные ряды». Элюотропный ряд - перечень растворителей в порядке возрастания их элюирующей способности.

Элюирующую способность растворителей часто характеризуют при помощи величины, называемой элюирующей силой (ϵ^0). Элюирующая сила растворителя показывает во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например, н-гептана. Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбата) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому $K_{расп.}$ низкие. Растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель – сорбат.

Поскольку элюирующая сила является мерой энергии взаимодействия молекул растворителя и неподвижной фазы, то, следовательно, зависит от природы сорбента. Поэтому элюирующая сила различна для каждой комбинации сорбент - подвижная фаза.

Элюирующая сила определяется полярностью растворителя. В нормально-фазовой хроматографии с увеличением полярности растворителя элюирующая сила растворителя растет, а в обращено-фазовом варианте - снижается.

В жидкостной адсорбционной хроматографии для оксида алюминия элюотропный ряд имеет вид (в скобках приведены значения ϵ^0): пентан (0) < н-гексан (0,01) < циклогексан (0,04) < CCl_4 (0,18) < бензол (0,32) < ацетон (0,51) < этанол (0,88) < вода, CH_3COOH (очень большая).

Элюотропные ряды на обращенных (модифицированных) фазах *обратны* рядам на гидрофильной поверхности немодифицированного силикагеля. В зависимости от типа привитой на силикагель фазы возможны изменения в последовательности ряда растворителей. В обращено-фазовой хроматографии на сорбенте C_{18} элюотропный ряд имеет вид: метанол (1,0) < ацетонитрил (3,1), этанол (3,1) < изопропанол (8,3) < диоксан (11,7).

Для разделения часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Незначительные добавки другого растворителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую силу элюента.

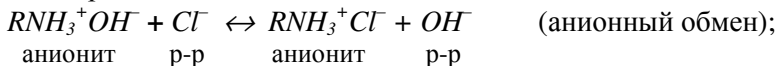
В нормально-фазовой хроматографии, где полярность неподвижной фазы выше, чем подвижной, полярные вещества элюируются в последнюю очередь. При этом, чем менее полярна подвижная фаза, тем больше их времена удерживания. В обращено-фазовой хроматографии полярные вещества элюируются первыми, а чем более полярна подвижная фаза, тем сильнее удерживаются неполярные вещества.

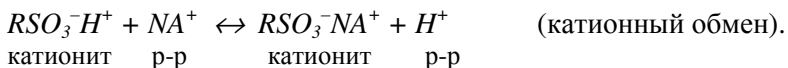
Общая схема действий при выборе хроматографических фаз такова. Сначала выбирают неподвижную фазу – такую, чтобы она была близка по полярности к разделяемым веществам. Затем подбирают подвижную фазу так, чтобы коэффициенты емкости находились в пределах от 2 до 5. При этом следует учитывать, что если полярности подвижной и неподвижной фаз близки, то времена удерживания оказываются слишком маленькими. Наоборот, если фазы сильно различаются по полярности, то времена удерживания будут слишком велики.

Ионообменная хроматография. В ионообменной ВЭЖХ (ИХ) разделение компонентов смеси достигается за счет обратимого взаимодействия веществ, способных к диссоциации с образованием ионов, с катионо- (анионо-)обменными группами сорбента (ионообменника, ионита). Сохранение электро-нейтральности сорбента обеспечивается присутствием в растворе противоионов, способных к ионному обмену и находящихся в непосредственной близости от поверхности ионообменного сорбента. В зависимости от знака обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты, или катионнообменники (между ионитом и раствором происходит обмен катионов), аниониты, или анионообменники (обмен анионов) и амфолиты, или амфолитные ионообменники (в зависимости от условий возможен обмен как катионов, так и анионов).

Среди ионообменников широкое распространение получили ионообменные смолы, содержащие полимерную часть R и ионогенные группы, например – $SO_3^- H^+$ или $-NH_3^+ OH^-$. Группы SO_3^- и NH_3^+ - фиксированные ионы, а противоионы H^+ и OH^- - подвижны и могут быть заменены другими ионами с зарядами того же знака.

Реакции ионного обмена записываются как обычные химические гетерогенные реакции:

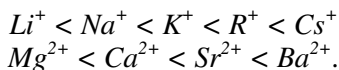




Разделение смеси ионизированных веществ происходит в результате различия в их константах ионного обмена.

В целом удерживание в ИХ зависит от двух процессов. Первый из них связан с распределением образца между водной подвижной и органической неподвижной фазами. Вторым является процесс образования ионных пар (катионный и анионный обмен). Этот процесс является определяющим в удерживании веществ.

Экспериментально установлены ряды сродства, или селективности, ионов по отношению к ионообменникам. Так, при низких концентрациях раствора на сильнокислотных катионообменниках ионы с одинаковым зарядом сорбируются в такой последовательности:



Для ионов с различными зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда.

Для сильноосновных анионообменников сорбируемость ионов увеличивается в ряду:



В качестве подвижной фазы в ИХ используют водные растворы солей, кислот, оснований, являющихся хорошо ионизирующими растворителями. Для повышения селективности варьируют условия разделения веществ подходящей подвижной фазы (концентрация, pH , ионная сила, состав).

К ионообменной хроматографии примыкает **ионная** хроматография. Это вариант ионообменной хроматографии, в которой на первой стадии проводят разделение смеси компонентов в разбавленном растворе кислоты (основания), а затем удаляют избыток кислоты (основания) в элюате для повышения чувствительности определения разделенных ионов кондуктометрическим детектором.

Составы типичных привитых неподвижных фаз, используемых в НФ, ОФ и ионной хроматографии, приведены на рис. 90.

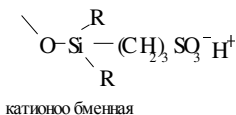
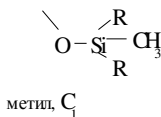
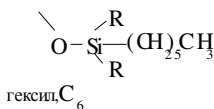
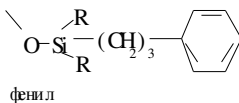
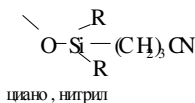
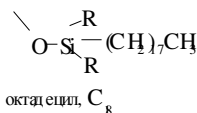
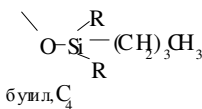
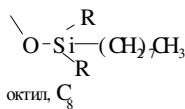
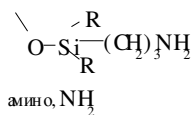


Рисунок 90 - Состав типичных фаз (привитых фаз), используемых в обращенно-фазовой, нормально-фазовой и ионообменной ВЭЖХ.

Эксклюзионная хроматография. Другим вариантом ВЭЖХ, который используется для изучения молекулярно-массового распределения и определения белков, протеинов, других высокомолекулярных соединений, является эксклюзионная хроматография. Она основана на использовании в качестве неподвижной фазы пористого тела или геля. Разделение смеси веществ происходит в результате различия в размерах молекул веществ, и/или их формы и способности проникать в поры неподвижной фазы. Принципиальной особенностью метода является возможность разделения и определения молекул по их размеру в диапазоне практически любых молекулярных масс - от 10^2 до 10^8 у.е.

По традиции процесс разделения, проводимый в органических растворителях, часто называют *гель-проникающей* хроматографией. Если же разделение проводят в водной системе, то метод называют

гель-фильтрационной хроматографией. Термин "эксклюзионная" более полно отражает механизм процесса разделения в этом методе, который заключается в исключении (разделении) молекул по их размеру (Size Exclusion).

Разделение в этом варианте ВЭЖХ происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами (рис. 91). Роль сорбента (твердого наполнителя колонки) заключается в формировании пор определенного размера. Неподвижной фазой является растворитель, заполняющий эти поры. Естественно, что применение термина "сорбент" к таким наполнителям в определенной степени условно.

При эксклюзионном варианте ВЭЖХ все молекулы, размер которых больше размера пор сорбента, не могут в них попасть (происходит полная эксклюзия) и проходят по каналам между частицами. Они элюируются из колонки с одним и тем же объемом удерживания, равным объему удерживания подвижной фазы.

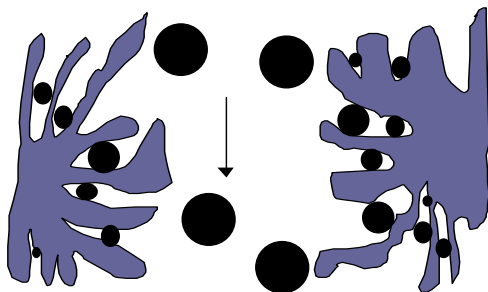


Рисунок 91 -
Модель разделения молекул по размеру в эксклюзионной ВЭЖХ

Молекулы с промежуточной молекулярной массой (размерами), способные проникать в поры определенного диаметра, удерживаются в колонке в соответствии с их размерами. Существенным отличием эксклюзионной хроматографии от других вариантов ВЭЖХ является то, что в ней разделение веществ заканчивается до выхода из колонки растворителя. В других вариантах ВЭЖХ компоненты смеси элюируются после растворителя.

Связь между удерживаемым объемом V_R и молекулярной массой (размером молекул) описывается градуировочной зависимостью (рис. 92).

Каждый сорбент характеризуется своей зависимостью, по которой можно оценить область разделяемых на нем молекулярных масс. Точка A на рисунке соответствует пределу эксклюзии, или мертвому объему колонки V_O (объем колонки, занимаемой подвижной фазой). Все молекулы, масса которых больше, чем соответствующие точке A , будут элюироваться одним пиком и иметь удерживаемый объем V_O . Точка B на рисунке отражает предел проникания колонки. Все молекулы, масса которых меньше, чем в точке B , также будут элюироваться из колонки одним пиком с удерживаемым объемом V_i . Между точками A и B располагается диапазон селективного разделения. Соответствующий ему объем $V_i = V_i - V_O$ называют рабочим объемом колонки. Отрезок СД представляет собой линейный участок на градуировочной зависимости в координатах $V_R - \lg M$. Этот участок описывается уравнением

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M, \quad (95)$$

где C_1 - отрезок, отсекаемый на оси ординат отрезком CD , C_2 - тангенс угла наклона этого отрезка к оси ординат.

Достоинством эксклюзионной хроматографии является то, что метод характеризуется небольшими временами удерживания, определяемыми значениями коэффициентов распределения K (между 0 и 1). Пики на гель-хроматограммах обычно достаточно узкие и хорошо воспроизводимые. Однако недостатком является то, что ввиду ограниченности диапазона значений K максимальное число разрешенных пиков относительно невелико. Этим методом невозможно разделить молекулы одинакового размера, в частности, изомеры. Считается, что разделение двух веществ будет удовлетворительным, если их молекулярные массы различаются не менее, чем на 10%.

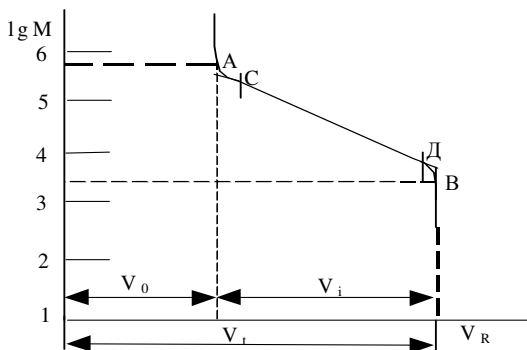


Рисунок 92 -
Градуировочная
зависимость,
используемая в
эксклюзионной
хроматографии

Выбор вариантов ВЭЖХ в зависимости от природы определяемых веществ

Выбор различных вариантов ВЭЖХ для определения конкретных образцов зависит от природы определяемых веществ (их молекулярной массы, растворимости в водных и неполярных средах, способности образовывать ионы при диссоциации и др.).



Схема, показывающая принцип подбора соответствующего хроматографического метода для решения конкретной аналитической задачи, приведена выше.

Аппаратура в высокоэффективной жидкостной хроматографии

Жидкостный хроматограф является более сложным аналитическим прибором по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает дополнительные узлы: блок дегазации, устройство для создания градиента, насосы, систему поддержания и измерения давления.

Насосы обеспечивают постоянную скорость потока элюента от 0,1 до 10 см³/мин при давлении до 400 атм. Для удаления газов из растворителей применяются специальные дегазаторы. Эта процедура необходима ввиду того, что появление пузырьков газа в детекторе делает невозможным его использование.

В жидкостной хроматографии различают изократический и градиентный режим элюирования. В изократическом режиме через колонку непрерывно пропускают подвижную фазу постоянного состава. При градиентном элюировании состав подвижной фазы в ходе разделения меняется согласно специально задаваемой программе. Можно, например, непрерывно изменять полярность элюента, изменяя относительные содержания компонентов в водно-метанольной смеси. Это позволяет значительно сократить время разделения, улучшить параметры разделения.

В методе ВЭЖХ применяют стандартные прямые колонки длиной 10, 15, 25 см с внутренним диаметром 4-5,5 см.

В ВЭЖХ используют два основных принципа детектирования. Первый заключается в измерении какого-либо общего свойства подвижной фазы, например, показателя преломления или электропроводности. Этот способ детектирования является неселективным и потому универсальным. Второй принцип основан на измерении какого-либо специфического свойства разделяемых веществ – светопоглощения в УФ-области, интенсивность флуоресценции или сила тока при электролизе вещества на рабочем электроде. Этот способ детектирования обладает более высокой селективностью и зачастую более низкими пределами обнаружения.

5.4 Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является одним из вариантов планарной хроматографии. *Планарная хроматография* - способ анализа, в котором процессы разделения смеси веществ

осуществляются в плоском слое сорбента (неподвижной фазе). Она подразделяется на *бумажную* и *тонкослойную* хроматографии. В первой в качестве сорбента используется специальная бумага. Во второй процессы разделения происходят в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку, или в пленках пористого полимерного материала. Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения анализа. Тонкослойная хроматография, однако, заняла особое место среди других хроматографических методов благодаря простоте методики и доступности оборудования, широкой области применения, высокой экономичности, достаточно высокой селективности и чувствительности. ТСХ является единственным хроматографическим методом, который позволяет проводить полный анализ неизвестной смеси, поскольку исследователь может проверить, не осталось ли на старте неэлюированных (неразделенных) компонентов.

Метод ТСХ был предложен в 1938 г. отечественными учеными Н.А.Измайловым и М.С.Шрайбер. Однако широкие возможности метода были открыты позднее благодаря работам Ю.Кирхнера и Э.Шталя, посвященным биохимии и фармацевтике.

Общее описание метода. На результаты анализа в методе ТСХ влияет техника эксперимента. В методе ТСХ неподвижная фаза тонким слоем (100-300 мкм) наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинки. В качестве сорбента чаще всего используют силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, полиамид, кизельгур. На линию старта (1,5-2 см от края пластинки) очень малым пятном наносится анализируемая смесь и стандартные вещества. Для этого используют капилляры, микропипетки или микрошприцы. Затем пластинку в герметичной камере погружают в растворитель, который выполняет роль подвижной фазы. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента до финиша и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Принцип разделения такой же, как в других видах хроматографии - неодинаковое сродство разделяемых органических веществ к подвижной жидкой фазе и стационарному сорбенту. После достижения растворителем (элюентом) линии финиша пластинку высушивают и проводят идентификацию компонентов. Разделенные компоненты на пластинке или полоске бумаги образуют отдельные зоны (пятна) (рис. 93).

Многие вещества не обнаруживаются в видимой области и для их определения невидимые зоны проявляют опрыскиванием пластины ТСХ специальными реагентами. Для обнаружения пятен можно использовать УФ-излучение или термическую деструкцию веществ.

Важной характеристикой степени разделения определяемых соединений в планарной хроматографии является величина R_f - отношение расстояния от центра пятна на пластинке до линии старта (x) к расстоянию (y), пройденному растворителем от линии старта до финиша. Величина R_f является качественной характеристикой определяемого соединения, хроматографируемого на данном сорбенте, в данном растворителе и в данных условиях опыта. Для надежности идентификации веществ при определении R_f часто используют "свидетели". Для этого на пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют стандартные вещества ("свидетели").

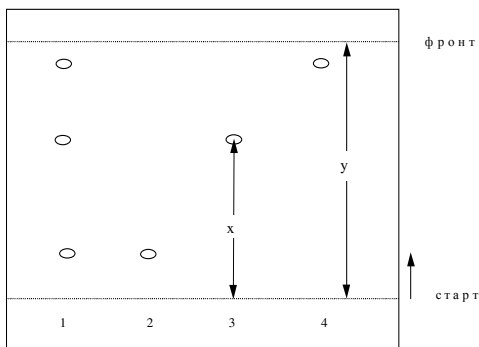


Рисунок 93 - Схема анализа методом ТСХ:
1- анализируемая смесь,
2,3,4 - стандартные вещества ("свидетели")

В зависимости от направления движения растворителя и от положения пластинки с сорбентом различают восходящую, горизонтальную и нисходящую тонкослойную хроматографию. В методе *восходящей хроматографии* растворитель поднимается по пластинке снизу вверх под действием капиллярных сил, которые преобладают над гравитационными силами. Здесь действуют также и силы диффузии, влияющие на перемещение хроматографируемого вещества как в продольном, так и в поперечном направлении. Продвижение растворителя на пластинке с закрепленным слоем сорбента обычно не должно превышать 10-12 см, так как в противном

случае наблюдается замедление движения фронта растворителя, диффузия пятен и большие колебания R_f . Метод *нисходящей хроматографии* характеризуется подачей растворителя на пластинку сверху вниз. При *горизонтальной хроматографии* пластинка в камере расположена строго горизонтально.

Выбор хроматографической системы. Правильный выбор сорбента и растворителя (смеси растворителей) определяет эффективность (полноту) разделения. Выбор хроматографической системы определяется природой анализируемой смеси. В ТСХ наибольшее применение в качестве сорбентов получили силикагели и окись алюминия. Кроме них используют кизельгур, целлюлозные порошки, полиамидные сорбенты, сефадекс, гидроокись кальция, силикат магнезия, различные модифицированные сорбенты. Выбор сорбента определяется свойствами разделяемых соединений, их растворимостью (гидрофильность, гидрофобность), содержанием и характером функциональных групп. Например, насыщенные углеводороды сорбируются в очень малой степени и поэтому движутся в сорбенте с более высокой скоростью. Для их разделения следует использовать наиболее активные сорбенты и малополярные растворители. Ненасыщенные углеводороды сорбируются тем сильнее, чем больше в них содержится двойных связей. Для органических веществ, содержащих разные функциональные группы, адсорбционное сродство повышается в следующем ряду $-CH_3$, $-O-alk$, $>C=O$, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$. Это приводит к тому, что на слоях силикагеля или окиси алюминия при применении в качестве растворителя, например, бензола простые или сложные эфиры располагаются в верхней части хроматограммы, кетоны и альдегиды примерно в середине, спирты ближе к линии старта, а кислоты остаются на старте.

Растворители разной природы, используемые в ТСХ, различаются по их элюирующему (вытеснительному) действию и их можно расположить в так называемые элюотропные ряды. Наблюдается очевидная зависимость между полярностью и элюирующим действием растворителя. Например, элюотропный ряд для силикагеля по мере возрастания элюирующей способности выглядит следующим образом: н-гексан, пентан, циклогексан, четыреххлористый углерод, толуол, хлороформ, дихлорметан, диэтиловый эфир, уксусная кислота, этанол, метанол, пиридин, вода.

Подвижная фаза должна быть достаточно летуча и обладать минимальной вязкостью. Рекомендации по выбору сорбента и подвижной фазы в самом общем виде можно сформулировать следующим образом. Если вещество обладает слабым сродством к сорбенту, то используют активные слои и слабо полярные растворители, стоящие в начале элюотропного ряда и, наоборот, если вещество сильно сорбируется сорбентом, то применяют слабоактивные сорбенты и сильно полярные растворители.

Методы обработки хроматограмм. Для получения информации о качественном и количественном составе анализируемой смеси используют как химические, так и физические методы детектирования. В последние годы значительно возросло использование ферментативных методов, особенно в клинической диагностике, при определении пестицидов. Пластинки ТСХ выполняют роль дисков, с которых химическая, физическая или ферментативная информация может быть считана в любом месте и в любое время. Все это, в отличие от других вариантов хроматографии, происходит отдельно от процесса разделения и этим устраняется влияние подвижной фазы. Отсюда следует, что селективность (избирательность) метода ТСХ складывается из селективности процесса разделения и специфичности детектирования.

Идентификацию веществ (качественный анализ) можно проводить по равенству значений R_f анализируемого вещества и стандарта ("свидетеля"). Если на хроматограмме образуются окрашенные зоны, то это значительно упрощает ее обработку. Невидимые хроматограммы проявляют (находят зоны разделенных веществ) химическими и физическими способами.

При химическом способе пленку или бумагу опрыскивают раствором или держат в парах взаимодействующего с компонентами анализируемой смеси реагента. Эти реактивы подразделяют на два типа: 1) реактивы общего назначения, позволяющие обнаружить большое число соединений различных классов; 2) более специфичные реактивы, позволяющие обнаружить соединения определенного класса или с определенной функциональной группой. К реагентам общего назначения относятся концентрированная серная кислота, раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте, 1% спиртовый раствор йода, фосфорно-молибденовая кислота, родамин и другие. Одно из существенных преимуществ ТСХ, по сравнению с

бумажной хроматографией, – возможность использования агрессивных проявителей.

Примеры специфичных реагентов-проявителей для обнаружения различных классов органических соединений приведены в табл. 4

При физическом способе проявления зон пластинку облучают УФ-излучением. Сорбент обычно содержит флуоресцентные индикаторы (силикаты цинка, сульфиды цинка или кадмия, вольфраматы щелочноземельных металлов) и пластина при облучении светится бледно-голубым светом. Если на пластинке есть вещества, способные поглощать УФ-излучение (ароматические и содержащие сопряженные $C=C$ связи вещества), то происходит ингибирование флуоресценции. Поэтому на ярком фоне пластинок появляются темные зоны, соответствующие определяемому соединению.

Таблица 4 - Реагенты для обнаружения некоторых органических соединений

Класс соединений	Реагент	Окраска пятен
Кислоты	Бромкрезоловый зеленый	Зеленое пятно на зеленом фоне
Спирты	Церийаммонийнитрат	Коричневое пятно на зеленом фоне
	8-Оксинолинат ванадия(V)	Красное пятно на зеленом фоне
Альдегиды	2,4-Динитро-фенилгидразин	От желтого до красного на бледно-оранжевом фоне
Амины	Тиоцианат кобальта	Голубое пятно на розово-белом фоне
	4-хлор-5,7-динитробензофуразан	оранжево-красные, зеленые, синие пятна на желтом фоне

Количественный анализ смесей веществ в ТСХ можно осуществлять двумя способами: непосредственно на хроматограмме или после вымывания анализируемого вещества из слоя сорбента. Полуколичественное определение непосредственно на хроматограмме основано на том, что площадь и интенсивность окраски хроматографических зон пропорционально количеству вещества. Для количественных определений веществ используют инструментальные методы, такие как фотоденситометрия, флюорометрия, радиометрия. Фотоденситометрия основана на количественном сканировании окрашенных зон лучом монохроматического света и измерении доли поглощенного или отраженного веществом света. Электрический сигнал регистрируется в виде кривых, аналогичных по форме пикам

на хроматограммах в колоночном варианте. Количество вещества находят по величине площади пика. Во втором варианте количественных определений анализируемое вещество (пятно) вымывают из слоя сорбента после вырезания зоны, полученный раствор анализируют каким-либо методом, например, спектрофотометрическим.

Применение хроматографических методов

Хроматографические методы анализа широко применяются в научных исследованиях и в различных областях промышленности для анализа смеси газообразных, жидких и твердых веществ, препаративного выделения соединений и для изучения физико-химических свойств газов и растворов.

Газовая хроматография – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла – тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. ГХ широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции, констант равновесий, коэффициентов активности и др.

Интенсивно развиваются и находят широкое применение все варианты ВЭЖХ. Метод адсорбционный ВЭЖХ, как и газовая хроматография, - это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют для определения смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов.

Обращено-фазовая жидкостная хроматография находит широкое применение практически во всех областях, так или иначе связанных с определением органических веществ: в фармацевтике, биохимии, криминалистике, медицине, различных отраслях промышленности. Ее используют для анализа продуктов питания, определении загрязнителей окружающей среды (пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, полихлорбифенилов).

Эксклюзионная хроматография широко используется для определения молекулярных масс и молекулярно-массового распределения природных и синтетических полимеров.

Тонкослойная хроматография широко применяется для обзорного анализа в химических, производственных, медицинских, биохимических и биологических лабораториях.

Вопросы для самоподготовки к разделу 5

1. Дайте определение хроматографии, расскажите о классификации хроматографических методов.
2. Какие процессы протекают при разделении веществ в хроматографической колонке?
3. Что характеризуют изотермы адсорбции, уравнения Ленгмюра, Генри?
4. Опишите основные параметры хроматограммы.
5. Хроматографические пики, их форма, причины размывания. Способы определения площади пиков.
6. Какими параметрами описывается эффективность колонки, как они рассчитываются из экспериментальных данных?
7. Что объясняет молекулярно-кинетическая теория Ван-Деемтера?
8. Каковы критерии хроматографического разделения? Расскажите о влиянии различных факторов на разделение веществ.
9. По каким параметрам проводится идентификация веществ в хроматографии?
10. Расскажите о методах количественного анализа в хроматографии.
11. Дайте общую характеристику метода газовой хроматографии. Расскажите о классификации методов газовой хроматографии по механизму разделения.
12. Дайте определение метода газожидкостной хроматографии. Опишите основные узлы ГЖХ хроматографа.
13. Какими свойствами должна обладать неподвижная фаза в ГЖХ?
14. Расскажите об основных детекторах, используемых в ГЖХ.
15. Дайте общую характеристику метода жидкостной хроматографии.
16. Чем отличается ВЭЖХ от классической жидкостной хроматографии?
17. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
18. В чем состоит сущность нормально-фазового и обращено-фазового вариантов жидкостной хроматографии?
19. Какие типы неподвижных фаз используются в различных вариантах жидкостной хроматографии?
20. Расскажите суть ионообменной хроматографии.
21. Расскажите о классификации ионообменников, напишите уравнения ионообменного равновесия.
22. Дайте определение эксклюзионной хроматографии. На чем основано разделение в этом варианте хроматографии?
23. Назовите области применения эксклюзионной хроматографии. Как определяют молекулярно-массовое распределение полимеров?
24. Опишите основы тонкослойной хроматографии и методику проведения анализа.
25. Каким образом осуществляется обработка тонкослойных пластинок?
26. Как проводится идентификация компонентов в анализируемой смеси и количественный анализ в методе ТСХ?

6 Кинетические методы анализа

Теоретические основы кинетических методов

Методы, основанные на измерении скорости химической реакции, называются кинетическими.

Аналитическим сигналом в кинетических методах является скорость процесса или пропорциональная ей величина. Химическая реакция, по измерению скорости которой находят концентрацию определяемого вещества, называется *индикаторной реакцией*, а вещество, по изменению концентрации которого во времени судят о скорости индикаторной реакции — *индикаторным веществом*.

Основное уравнение химической кинетики

Под скоростью (V) химической реакции

$$nA + mB = gC + pD \quad (96)$$

следует понимать изменение концентрации (Δx) какого-либо вещества (как исходного, так и продукта реакции) в единицу времени:

$$V = \Delta x / \Delta \tau, \text{ при } \tau \rightarrow 0 \quad V = dx/d\tau. \quad (97)$$

Заметим, что если в кинетическом уравнении (97) под переменной величиной x понимают концентрацию одного из исходных веществ, то перед отношением $dx/d\tau$ следует ставить знак “минус”, поскольку концентрация компонента во времени уменьшается; соответственно, если в качестве переменной рассматривают концентрацию продукта реакции, то отношение становится величиной положительной. Принимая это положение, в дальнейших выкладках соответствующий знак по умолчанию будем опускать.

Основным законом химической кинетики является закон действующих масс, в соответствии с которым скорость химической реакции пропорциональна произведению активных концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам. В начальный момент протекания химической реакции (96) это можно выразить в виде следующего кинетического уравнения:

$$V = dx/d\tau = k \cdot a_o^n \cdot b_o^m, \quad (98)$$

где k - константа скорости реакции, имеющая размерность $(\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})^{1-(n+m)} \cdot \text{с}^{-1}$; a_o и b_o - исходные активные концентрации реагирующих

веществ (моль/л). Но поскольку при протекании реакции образуется продукт с текущей активной концентрацией x , то в любой момент времени выражение (98) следует представить в виде:

$$\begin{aligned} V &= dx/dt = k \cdot (a_o - x)^n \cdot (b_o - x)^m \quad \text{или} \\ V &= dx/dt = k \cdot a^n \cdot b^m, \end{aligned} \quad (99)$$

где $a = a_o - x$ и $b = b_o - x$ – текущие активные концентрации веществ A и B , соответственно.

Рассматривая количество молекул, принимающих участие в элементарном акте взаимодействия, химические реакции подразделяют на моно-, би- и тримолекулярные реакции. Другая классификация химических реакций основана на градации кинетических уравнений в соответствии с общим порядком реакции, который определяют как сумму стехиометрических коэффициентов. Например, для реакции (1) (общий) порядок реакции (p) равен $n + m$. Порядок той же реакции по компоненту A будет равен n , а по компоненту B – m . Однако достаточно часто порядки реакции по отдельным компонентам не совпадают с соответствующими стехиометрическими коэффициентами и могут принимать дробные значения, что обусловлено сложным механизмом протекания химической реакции.

Нулевой порядок может наблюдаться в ферментативных реакциях (в случае насыщения раствора субстратом). Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентрации реагирующих веществ:

$$V = dx/dt = k. \quad (100)$$

График зависимости изменения концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции нулевого порядка, во времени представляет собой прямую линию (рис. 94, а).

Скорость реакции первого порядка пропорциональна концентрации реагирующего вещества (например A):

$$V = dx/dt = k \cdot a. \quad (101)$$

Поэтому реакции первого порядка с течением времени замедляются, т.е. скорость реакций первого порядка во времени уменьшается, поскольку снижается концентрация реагирующего вещества. Зависимость изменения концентрации компонента A во времени отражает кривая 1 на рис. 94б (увеличение концентрации продукта реакции во времени отражает кривая 2 на том же рисунке).

Зависимость скорости реакции второго порядка во времени может иметь различный вид, поскольку порядок реакции может быть связан

с концентрацией одного вещества во второй степени или с концентрациями двух веществ, участвующих в реакции (каждое в первой степени).

В аналитической практике стремятся к упрощению кинетических уравнений. С этой целью химическую реакцию проводят в условиях, когда один или несколько компонентов присутствуют в растворе в таком большом избытке по отношению к определяемому компоненту, что изменением их концентрации во времени можно пренебречь. Следовательно, скорость реакции перестает зависеть от концентрации данных компонентов.

Например, если при проведении реакции



концентрацию вещества A взять в большом избытке по отношению к веществу B , то данная реакция второго порядка превращается в реакцию псевдо-первого порядка, поскольку $a = \text{const}$ (что соответствует нулевому порядку реакции по компоненту A).

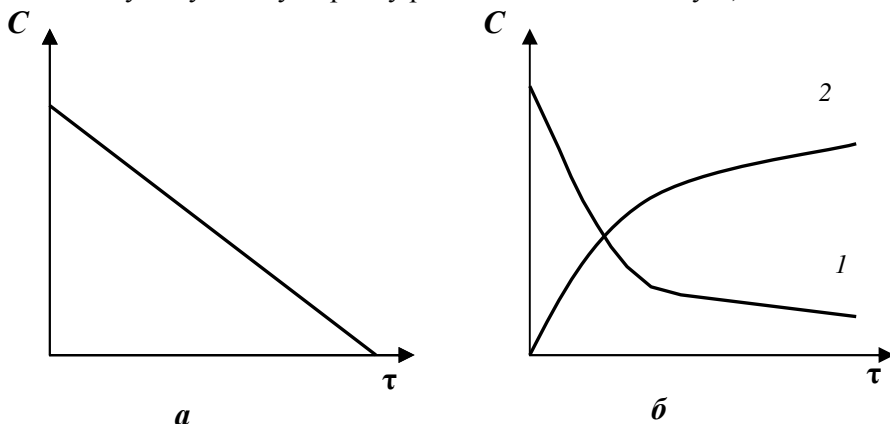


Рисунок 94 - Зависимость концентрации реагента во времени: a – в реакции нулевого порядка; b – в реакции первого порядка (1 – исходного компонента, 2 – продукта химической реакции)

Следовательно, скорость этой реакции будет зависеть лишь от концентрации вещества B в растворе:

$$V = dx/d\tau = k \cdot a \cdot b = k' \cdot b. \quad (103)$$

В общем случае скорость химической реакции зависит не только от концентрации реагирующих веществ, но и от температуры

реакционной среды, природы растворителя, ионной силы раствора, а также присутствия веществ-катализаторов.

Скорость различных химических реакций может находиться в очень широких пределах: от долей секунды до нескольких суток. Условно все реакции подразделяют на быстрые и медленные. К быстрым реакциям относят такие, в которых половина имеющегося количества вещества реагирует менее чем за 10 секунд, все остальные реакции считаются медленными.

Влияние факторов на скорость химической реакции

На скорость химической реакции влияют температура, природа растворителя, ионная сила раствора).

Влияние температуры. В среднем повышение температуры на 10°C приводит к увеличению скорости реакции в растворе в 2 – 3 раза. Установлено, что константа скорости реакции связана с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E}{RT^2}, \quad (104)$$

где k – константа скорости реакции, E – энергия активации.

В случае простых реакций, идущих в одну стадию, энергия активации показывает, какой минимальной энергией в расчете на 1 моль вещества должны обладать реагирующие частицы, чтобы они были активными, т.е. могли вступить в химическое взаимодействие. Не следует смешивать понятия «константа скорости реакции» и «константа равновесия реакции». Константа равновесия реакции показывает, насколько вероятна реакция (в термодинамическом смысле) и насколько она сдвинута в сторону образования продуктов реакции.

Влияние природы растворителя. Для наиболее распространенного в аналитической практике случая, когда между собой реагируют ионы с противоположными зарядами, скорость реакции уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости. Большинство органических растворителей имеет диэлектрическую проницаемость меньше, чем вода, поэтому скорость реакций в таких растворителях должна быть больше, чем в водных растворах. Однако такая корреляция наблюдается далеко не всегда.

Влияние ионной силы раствора. В наиболее простом случае, когда

в водном растворе в реакции участвуют два иона (A и B), взаимосвязь константы скорости реакции с ионной силой раствора можно описать уравнением:

$$\lg k = \lg k_o = \alpha Z_A Z_B \sqrt{\mu}, \quad (105)$$

где k_o – константа скорости реакции в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса между ними приняты равными единице;

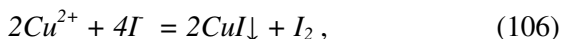
α – константа, включающая величины диэлектрической проницаемости растворителя и абсолютной температуры;

Z_A, Z_B – заряды частиц;

μ – ионная сила раствора.

Из уравнения (105) видно, что с увеличением ионной силы раствора, т.е. с введением в реакционную систему посторонних электролитов, скорость реакции будет уменьшаться из-за снижения электростатического притяжения ионов с противоположными знаками.

Влияние pH среды. Изменение концентрации ионов водорода (pH -среды) также может сказаться на скорости химической реакции. Прежде всего, изменение концентрации ионов водорода может изменить окислительно-восстановительный потенциал системы, который в соответствии с уравнением Нернста возрастает с увеличением кислотности среды (с уменьшением pH раствора). В некоторых случаях это влияние носит скрытый характер. Например, скорость реакции, использующейся при иодометрическом определении меди:



зависит от кислотности среды, хотя в суммарном уравнении реакции ионы водорода не участвуют. Однако в нейтральной и слабокислой среде данная реакция протекает очень медленно, скорость ее значительно возрастает с понижением pH раствора.

Скорость реакции может существенно уменьшаться или возрастать в присутствии веществ-ингибиторов или катализаторов, что более подробно рассмотрено далее.

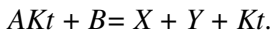
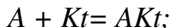
Каталитические реакции

В том случае, когда скорость химической реакции может значительно возрастать в присутствии некоторых веществ, которые

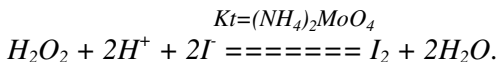
являются катализаторами, такие реакции называют *каталитическими*.

При протекании каталитических процессов в гомогенной фазе (в растворе) могут быть реализованы два пути ускорения химической реакции.

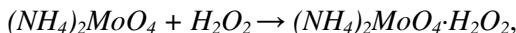
1. Катализатор образует промежуточное соединение с одним из участников реакции. Образовавшееся соединение реагирует с другим участником реакции, при этом освобождается катализатор (Kt):



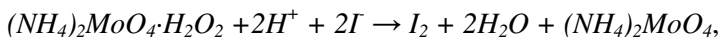
Такой механизм реализуется при взаимодействии пероксида водорода с йодид-ионами в присутствии ряда соединений (молибдатов, вольфраматов, ванадатов и др.), которые ускоряют эту реакцию. Суммарная реакция может быть представлена в виде следующего уравнения:



Однако процесс протекает в две стадии. Сначала образуется комплекс пероксида водорода с молибдатом аммония:

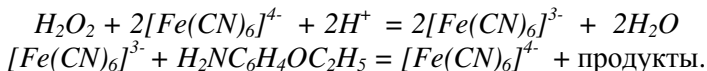


который далее реагирует с йодид-ионами:



при этом образуется йод и освобождается молибдат аммония (т.е. катализатор участвует в химической реакции, но сам не расходуется, концентрация его остается постоянной).

2. Катализатор претерпевает изменения при взаимодействии с одним из веществ (например, с A) и превращается в более реакционноспособное промежуточное соединение Kt^* , которое реагирует с веществом B со значительно большей скоростью, чем вещество A . Примерами подобных процессов могут служить йод-азидная, ферри-тиосульфатная реакции или реакция окисления п-фенетидина ($H_2NC_6H_4OC_2H_5$) пероксидом водорода в присутствии ионов гексацианоферрата (II), который является катализатором этой реакции:



Наиболее часто в аналитической практике кинетические методы анализа используют именно для определения концентрации веществ-катализаторов.

С целью обеспечения точных и достоверных результатов анализа, проводимого кинетическим методом необходимо, чтобы индикаторная реакция отвечала ряду требований.

1. Скорость индикаторной реакции должна находиться в определенных пределах. Оптимальное время наблюдения за скоростью индикаторного процесса составляет от 5 до 15 минут. Очень медленные реакции использовать нецелесообразно, так как удлиняется время анализа; очень быстрые реакции требуют специальных методов наблюдения за скоростью процесса. Следует, однако, отметить, что с развитием методов изучения быстрых процессов в последнее время все чаще используют в качестве индикаторных реакции, протекающие с большой скоростью ($\tau_{1/2} < 10$ секунд).

2. При протекании индикаторной реакции необходимо наличие быстрого, простого и доступного метода наблюдения за скоростью индикаторного процесса, т.е. изменение концентрации индикаторного вещества во времени должно измеряться достаточно быстрым и простым способом.

3. Концентрация определяемого компонента не должна практически меняться за период времени наблюдения. Если определяемым является одно из реагирующих веществ, то с достаточной точностью его можно определять в тот начальный период реакции, когда его концентрация изменилась не более чем на 5%.

4. Реакция должна быть чувствительной и селективной по отношению к определяемому веществу.

Кинетические кривые и способы их обработки

Скорость каталитической реакции, протекающей по схеме:



зависит как от концентрации компонентов химической реакции, так и от концентрации катализатора:

$$V = dx/dt = k \cdot C_{Kt} \cdot (a_o - x)^n \cdot (b_o - x)^m, \quad (108)$$

где C_{Kt} – концентрация катализатора.

Если за время проведения опыта (наблюдения за скоростью процесса) концентрации веществ A и B существенно не изменяются (что справедливо для начального периода реакции), а сами вещества находятся в растворе в большом избытке по сравнению с концентрацией катализатора, то порядок реакции по веществам A и B становится нулевым, и скорость реакции будет зависеть только от концентрации катализатора:

$$V = dx/dt = k \cdot C_{Kt} \cdot (a_o)^n \cdot (b_o)^m = k \cdot C_{Kt} \cdot (a_o)^0 \cdot (b_o)^0 = k' \cdot C_{Kt}. \quad (109)$$

Проинтегрировав уравнение (5.109), получим:

$$x = k' \cdot C_{Kt} \cdot \tau, \quad (110)$$

т.е. при соблюдении перечисленных выше условий между концентрацией индикаторного вещества (x) и временем реакции существует линейная зависимость, которую можно использовать для определения концентрации катализатора.

Кинетический метод, основанный на использовании уравнения (110), когда наблюдается линейная зависимость между концентрацией индикаторного вещества и временем, называют дифференциальным вариантом. Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ за время наблюдения изменяется заметно (более чем на 10%), то между концентрацией индикаторного вещества и временем существует более сложная зависимость. Такой вариант кинетических методов называют интегральным. В любом случае в основу кинетического метода определения веществ положена экспериментально получаемая зависимость между концентрацией индикаторного вещества (x) и временем протекания химической реакции (τ); такая зависимость называется *кинетической кривой*. Так как для расчета неизвестной концентрации определяемого соединения удобно использовать прямолинейные участки кинетических кривых, то в случае интегрального варианта часто строят зависимости концентрация индикаторного вещества — время в полулогарифмических, обратных или других координатах.

С целью получения кинетических кривых за изменением концентрации индикаторного вещества во времени можно наблюдать с использованием любого физико-химического метода. Соответственно при построении кинетических кривых вместо концентрации индикаторного вещества (x) можно использовать любую, пропорциональную ей величину - оптическую плотность, силу тока, потенциал системы и т. д., называемые аналитическим сигналом.

Чаще всего для наблюдения за скоростью индикаторного процесса используют спектро- или фотометрические и люминесцентные методы, реже - электрохимические, термометрические и титриметрические методы.

При обработке экспериментально полученных кинетических кривых могут быть использованы: способ тангенсов, способ фиксированного времени и способ фиксированной концентрации. Другие способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений являются модификацией трех перечисленных способов.

Способ тангенсов предусматривает построение нескольких кинетических кривых, т.е. зависимости $x = f(\tau)$ при известных (стандартизованных) концентрациях определяемого вещества (катализатора): например, C_{K1} , C_{K2} и C_{K3} , которым соответствуют кривые 1 – 3 на рисунке 95а.

Если кинетические кривые в начальный период протекания реакции имеют линейный характер, то применяют дифференциальный вариант метода тангенсов: выделяют линейный участок кинетической кривой и по соотношению изменения концентрации индикаторного вещества или пропорционального ей физико-химического параметра ко времени наблюдения ($\Delta x / \Delta \tau$) рассчитывают тангенс угла наклона ($tg\alpha$). Таким образом, получают значения $tg\alpha_1$, $tg\alpha_2$, $tg\alpha_3$ для соответствующих C_{K1} , C_{K2} и C_{K3} . Затем строят зависимость $tg\alpha_i = f(C_{Ki})$. Поскольку по физическому смыслу тангенс угла наклона кинетической кривой ($tg\alpha$) представляет собой скорость индикаторной реакции, которая по уравнению (109) линейно связана с концентрацией определяемого вещества (катализатора), то полученная зависимость должна быть линейной (рис. 95б), и ее можно использовать в качестве градуировочного графика при определении концентрации катализатора в анализируемом растворе. С этой целью проводят измерения и строят кинетическую кривую при искомой (неизвестной) концентрации определяемого вещества C_{Ktx} (зависимость 4 на рис. 95а), рассчитывают $tg\alpha_x$ и откладывают найденное значение на оси ординат градуировочного графика (рис. 95б), проводят через эту точку горизонтальную линию до пересечения с графиком и, опуская перпендикуляр на ось абсцисс, находят искомую величину C_{Ktx} .

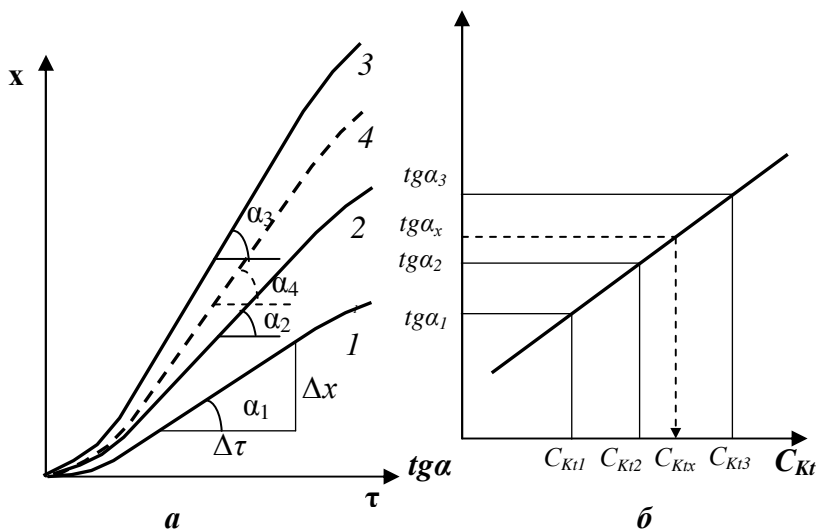


Рисунок 95 - Обработка результатов кинетических измерений способом тангенсов

Следует отметить, что метод тангенсов применим при различных типах реакций, в том числе и при реакциях с индукционным периодом.

Способ фиксированного времени основан также на использовании кинетических кривых, полученных при известных (стандартизованных) концентрациях определяемого вещества (катализатора): например, C_{Kt1} , C_{Kt2} и C_{Kt3} , которым соответствуют кривые 1 – 3 на рис. 96а. За один и тот же промежуток времени ($\tau_{фикс}$) от начала индикаторной реакции, которая в каждом рассматриваемом случае протекает с разной скоростью (поскольку пропорциональна концентрации всех участвующих в ней веществ), образуется различное количество продуктов, концентрацию которых можно измерить. Таким образом, за фиксированный период времени при различных стандартизованных концентрациях определяемого вещества C_{Kt1} , C_{Kt2} и C_{Kt3} по кривым 1 – 3 на рис. 96а находят соответствующие им значения аналитического сигнала, пропорционального концентрации индикаторного вещества x_1 , x_2 и x_3 , C_{Ktx} .

Затем строят градуировочный график (рис. 96б) в координатах $x_i = f(C_{Kti})$, который используют для определения концентрации анализируемого вещества (катализатора) в объекте анализа. С этой целью проводят кинетические измерения и строят кинетическую

кривую при искомой (неизвестной) концентрации определяемого вещества C_{Kix} (кривая 4 на рис. 96а), по которой находят значение x_x и

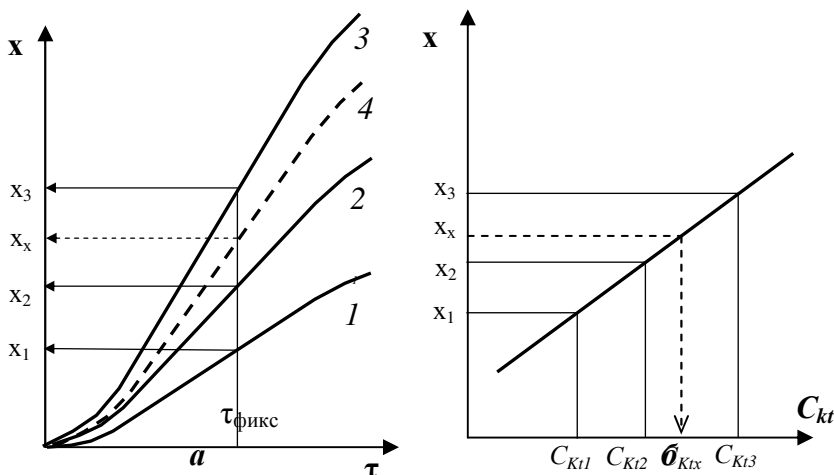


Рисунок 96 – Обработка результатов кинетических измерений способом фиксированного времени.

откладывают найденное значение аналитического сигнала на оси ординат градуировочного графика (рис. 96б). Проводят через данную точку горизонтальную линию до пересечения с графиком и, опуская перпендикуляр на ось абсцисс, находят искомую величину.

Часто при работе методом фиксированного времени кинетические кривые не строят, а просто измеряют достигнутую через определенный временной интервал концентрацию индикаторного вещества в растворах с различной концентрацией определяемого вещества, по которым строят градуировочный график $x_i = f(C_{Kii})$ и определяют искомую величину. Благодаря этому способ фиксированного времени более прост в выполнении по сравнению с предыдущим, однако он менее универсален. Например, при наличии продолжительного индукционного периода трудно получить надежные результаты. Кроме того, он менее точен. Для получения достаточно точных и надежных результатов необходимо при выборе $\tau_{\text{фикс}}$ обеспечить его попадание в линейную область всех кинетических кривых. Точность определений данным способом также может быть

повышена путем торможения индикаторной реакции при достижении $\tau_{\text{фикс}}$ с помощью резкого охлаждения, изменения кислотности раствора или добавления веществ — ингибиторов.

Способ фиксированной концентрации основан также на использовании кинетических кривых, полученных при известных (стандартизованных) концентрациях определяемого вещества (катализатора): например, C_{K11} , C_{K12} и C_{K13} , которым соответствуют кривые 1 – 3 на рисунке 97а. В этом случае измеряют соответствующее время (τ_1 , τ_2 , τ_3), необходимое для достижения заданного значения концентрации индикаторного вещества или какого-либо свойства, линейно связанного с этой концентрацией. Градуировочный график (рис. 97б) строят в координатах $1/\tau = f(C_{K1})$, по которому находят искомую величину C_{K1x} по соответствующему значению $1/\tau_x$ из кривой 4 рис. 97а. С целью сокращения времени анализа при проведении кинетических измерений способом фиксированной концентрации, чаще всего индикаторную реакцию проводят до строго фиксированной концентрации индикаторного вещества $x_{\text{фикс}}$ без построения кинетических кривых.

Способ фиксированной концентрации более прост в выполнении по сравнению с методом тангенсов, но получаемые результаты менее точны, а сам способ менее универсален (по тем же причинам, что и способ фиксированного времени).

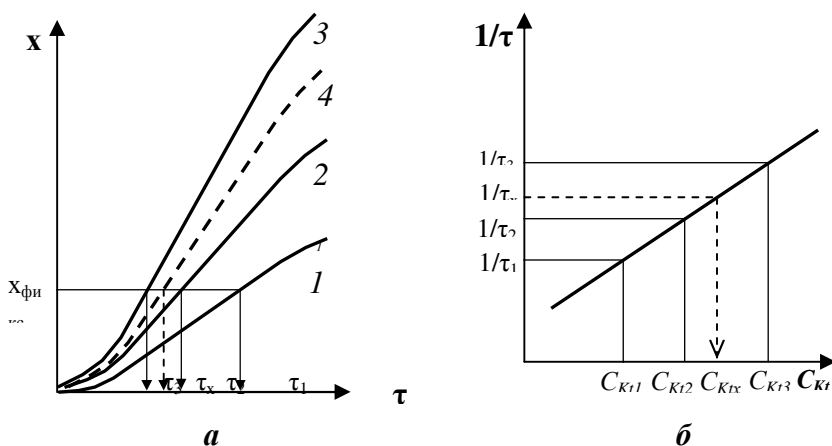


Рисунок 97 - Обработка результатов кинетических измерений способом фиксированной концентрации

Аналитические характеристики и применение метода

Аналитические характеристики кинетических методов нужно рассматривать раздельно для их каталитического и некаталитического вариантов. Если определяемым является одно из реагирующих веществ индикаторной реакции, то это — некаталитический вариант. Если определяется катализатор или соединения, взаимодействующие с катализатором, то это — каталитический вариант, часто выделяемый в самостоятельную область, получившую название каталитические методы.

Вещества, взаимодействующие с катализатором, обычно меняют его каталитическую активность, увеличивая (активаторы) или уменьшая (ингибиторы) ее.

При каталитическом определении элементов чаще всего применяют реакции окисления пероксидом водорода, анионами кислородсодержащих кислот и высокозарядными катионами металлов. В таблице 5 приведены индикаторные реакции наиболее часто использующиеся в кинетических методах для определения соответствующих элементов-катализаторов.

Таблица 5 – Индикаторные каталитические реакции, применяемые для определения элементов-катализаторов

Индикаторные реакции	Элементы-катализаторы
Окислитель – пероксид водорода	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Mo, W
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^-$	Zr, Hf, Th, Ta, Mo, W, Fe
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CSNH}_2$	Mo, W
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	Cu, Mn, Fe, Pd
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{метилоранжевый}$	Fe, Cu, Cr
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ализарин}$	Co
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{люминол}$	Cu, Co
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{гидрохинон}$	Cu
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{n-фенилендиамин}$	Cu, Fe, Os
Окислители – анионы кислородсодержащих кислот	
$\text{ClO}_3^- + \text{I}^-$	V, Re, Ru, Os
$\text{ClO}_3^- + \text{фенилендиамин}$	V, Os
$\text{IO}_3^- + \text{гидрохинон}$	Mo
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{Sn}^{2+}$	Re
$\text{MnO}_4^- + \text{AsO}_2^-$	Os
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{n-фенетидин}$	Ag

Окислители – катионы металлов	
$\text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Cu
$\text{Fe}^{3+} + \text{CSN}^-$	I
$\text{Ce}^{4+} + \text{AsO}_2^-$	Os, I
$\text{Ce}^{4+} + \text{Cl}^-$	Ag

Каталитические методы анализа отличаются высокой чувствительностью, что можно подтвердить соответствующими расчетами. Преобразовав выражение (109) относительно концентрации катализатора, получим:

$$C_{Kt} = \Delta x / (\Delta \tau \cdot k \cdot C_a^n \cdot C_b^m). \quad (111)$$

Подставим средние числовые значения величин, входящих в полученное выражение (примем $m = n = 1$):

- время кинетических измерений $\Delta \tau = 10$ минут;
- концентрации реагирующих веществ $C_a = C_b = 1$ моль/л;
- константу скорости индикаторной реакции $k = 10^8$;
- минимально определяемую спектрофотометрическим методом концентрацию индикаторного вещества $\Delta x = 10^{-7}$ моль/л.

В результате получим для C_{Kt} величину, равную 10^{-16} моль/л или 10^{-11} мкг/мл (для соединений с молярной массой равной 100 г/моль). Конечно, такие теоретически рассчитанные количества вещества каталитическими методами не могут быть определены, поскольку наряду с каталитической реакцией протекает и ряд некаталитических реакций, обусловленных присутствием неконтролируемых на таком уровне примесей, содержащихся в реактивах и воде. Все это создает «фон», колебания которого ограничивают предел обнаружения катализатора. Чувствительность каталитических методов для многих неорганических веществ сравнима с чувствительностью масс-спектральных и активационных методов анализа, для органических — с наиболее чувствительными вариантами хроматографии (см. табл. 6). В отдельных случаях каталитические методы являются наиболее чувствительными из всех известных методов анализа.

Следует отметить, что преимуществом каталитических методов является сочетание высокой чувствительности с простотой аппаратного оформления и доступностью методики проведения анализа.

Каталитические методы, как правило, неселективны, т.е. не всегда удается определить содержание одного вещества в присутствии других, которые также проявляют каталитические свойства по отношению к данной системе.

Иногда каталитические методы отличаются высокой селективностью. Например, реакция между ионами железа (III) и тиосульфат-ионами $2Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} = 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$ катализируется только ионами Cu^{2+} , что позволяет количественно определять медь в присутствии других элементов кинетическими методами.

Таблица 6 – Сравнительная характеристика кинетических методов анализа

Аналитическая характеристика	Каталитические кинетические методы	Некаталитические кинетические методы
Минимально определяемые количества	На уровне $10^{-6} - 10^{-5}$ мкг/см ² и ниже	Ограничено возможностями метода, который используется при измерении скорости реакции ($10^{-2} - 10^{-1}$ мкг/см ²)
Селективность	Как правило, необходимо предварительное отделение элемента-катализатора от веществ, влияющих на скорость реакции.	Позволяют определить индивидуальное вещество в смеси близких по свойствам соединений без предварительного разделения.
Типы наиболее часто используемых индикаторных реакций	Каталитические реакции окисления-восстановления; реакции, в результате которых появляются каталитические полярографические токи, ферментативные процессы.	Реакции превращения органических соединений; ферментативные процессы; реакции замещения во внутренней сфере комплексов соединений, в том числе быстрые реакции.
Обычно используемые методы наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества	Любые быстрые и точные инструментальные методы. Чаще всего оптические и электрохимические методы.	То же. В случае быстрых реакций струйные и релаксационные методы с оптической регистрацией
Определяемые вещества	Катализаторы гомогенных процессов, чаще всего ионы переходных металлов и органические соединения — активаторы и ингибиторы	Органические соединения; компоненты смеси близких по свойствам элементов (редкоземельные, щелочно-земельные элементы, платиновые металлы)

Нередко селективность каталитических определений можно повысить, варьируя условия проведения реакции, используя активаторы и различные маскирующие вещества, и добиться того, что катализатором в индикаторной реакции будет только одно соединение — определяемый компонент. Но и в этом случае большое число веществ, взаимодействующих с катализатором или другими компонентами реакции, может заметно менять скорость процесса и тем самым мешать проведению анализа. При определении соединения-катализатора в многокомпонентных смесях обычно отделяют определяемый компонент от мешающих веществ и основы анализируемого объекта. Развиваются методы анализа, сочетающие различные методы отделения с каталитическим детектированием. Примером такого варианта могут служить экстракционно-каталитические методы, в которых определяемый катализатор отделяют путем экстракции.

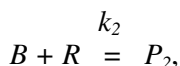
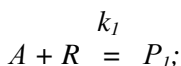
Среди каталитических методов наиболее высокую чувствительность и селективность имеют *ферментативные методы*, основанные на использовании реакций, катализируемых ферментами — биологическими катализаторами, ускоряющими химические процессы в живых организмах. Основное их преимущество — высокая специфичность действия. Фермент обычно катализирует превращение только одного вещества — субстрата, что позволяет определять это соединение в смеси других веществ, близких ему по строению и свойствам. Например, оксиредуктазы катализируют окислительно-восстановительные реакции, гидролазы — способствуют разрыву $C-O$, $C-N$, $C-C$ - связей в органических соединениях при участии в реакции молекул воды, а изомеразы — катализируют геометрические или структурные изменения в молекуле субстрата. Для того чтобы обеспечить многократность использования ферментов, их подвергают иммобилизации, при которой осуществляется перевод растворимых в воде ферментов в водонерастворимое состояние с сохранением их каталитической активности (например, путем присоединения молекулы фермента за счет образования ковалентной связи к поверхности какого-либо носителя: целлюлозе, стеклу, полистиролу и др.).

Пределы обнаружения органических веществ-субстратов (мочевины, мочевой кислоты, аминокислот, глюкозы, антибиотиков) ферментативными реакциями обычно находятся в интервале от 10^{-4} до

10^{-8} моль/дм³. В отличие от веществ-субстратов пределы обнаружения ингибиторов каталитического действия ферментов намного ниже. Ингибиторы (обычно ионы металлов) снижают каталитическую активность ферментов в индикаторной реакции. Причем степень этого снижения при некоторых условиях пропорциональна содержанию ингибитора в анализируемом растворе. Например, с помощью различных ферментативных реакций можно определять ионы ртути с нижним пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-11}$, меди – 10^{-12} , цинка – $8 \cdot 10^{-12}$ г/см³.

Некаталитические методы не отличаются высокой чувствительностью. Чувствительность их определяется, как правило, методом, выбранным для наблюдения за скоростью индикаторного процесса, но они селективны, позволяют часто определять в смеси близкие по свойствам вещества без их предварительного разделения.

Например, если два сходных по химическим свойствам соединения *A* и *B* реагируют с одним и тем же реагентом *R*, образуя соответственно продукты *P*₁ и *P*₂;



то при условии, что $k_1/k_2 > 500$, возможно определение вещества *A* на фоне *B* с погрешностью не превышающей 1% в начальный период реакции. Таким образом, чтобы определить один из компонентов в смеси с достаточной точностью, необходимо относительно большое различие в константах скорости реакций этих компонентов с одним и тем же реагентом. Добиться этого можно, меняя температуру системы, подбирая соответствующие растворители, и т. д. Если константы скорости реакций близких по свойствам компонентов смеси с реагентом мало отличаются друг от друга, а увеличить различие до предела, позволяющего пренебречь более быстро или более медленно протекающей реакцией, не удастся, то используют специальные расчетные методы.

Кинетические методы при условии строгого соблюдения условий проведения анализа не уступают другим методам по точности (обычно по литературным данным погрешность кинетических методов не превышает 10%), они достаточно экспрессны (время анализа, как правило, не более одного часа), легко поддаются автоматизации, не требуют дорогостоящего оборудования, но при этом

обладают высокой чувствительностью (позволяют проводить количественные определения веществ на уровне 10^{-6} – 10^{-8} мкг/мл).

Наиболее ценной особенностью кинетических методов является возможность определения химических элементов при их содержании 10^{-8} – 10^{-6} мкг, что превосходит соответствующую характеристику спектрального, спектрофотометрического, потенциометрического и многих других методов анализа. Анализ с помощью кинетических методов выполняется быстро и просто, без применения сложных приборов. Кинетическим методом можно определить свыше 40 элементов периодической системы с погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$ (отн.). В некоторых случаях кинетические методы обладают достаточной специфичностью, однако, как правило, их специфичность невысока. Специфичность каталитических реакций повышают путем маскировки каталитически активных примесей при введении в анализируемый раствор соответствующих реагентов.

Кинетические методы используют в анализе промышленных, биологических объектов и объектов окружающей среды, они находят применение для определения микропримесей в полупроводниковых материалах и веществах высокой степени чистоты. Как правило, кинетические методы применяют при анализе смесей близких по свойствам органических соединений; для определения микроколичеств d-элементов (включая группу платиновых металлов), ряда анионов (*I*, *Cl*, *Br*), токсичных органических веществ, а также лекарственных препаратов. Эти методы успешно применяются для изучения различных равновесий в растворах. Достаточно широко используются кинетические методы анализа и в медицинской практике, например, для определения в сыворотке крови содержания йода, а также креатинина колориметрическим методом; активности лактатдегидрогеназы методом УФ-спектроскопии. В настоящее время кинетические методы приобрели в связи с развитием ферментативного катализа особую актуальность.

Вопросы для самопроверки к разделу 6

1. Основы кинетического метода анализа, его преимущества и недостатки.
2. Понятие скорости химической реакции. Основное уравнение химической кинетики.
3. Порядок химической реакции, его взаимосвязь со скоростью химической реакции. Графическое представление кинетического процесса.

4. Дайте определение таких понятий в кинетических методах анализа как:

- аналитический сигнал;
- индикаторная реакция;
- индикаторное вещество.

Проиллюстрируйте примерами.

5. Сформулируйте требования, которым должна удовлетворять индикаторная реакция.

6. Каталитические реакции в кинетических методах. Механизм ускорения химических реакций в присутствии катализаторов (приведите примеры).

7. Кинетические кривые, их форма и применение для аналитических определений.

8. Расскажите о способах получения и обработки кинетических измерений. Сравните различные способы между собой.

9. Раскройте сущность способа тангенсов при кинетических измерениях.

10. Раскройте сущность способа фиксированного времени.

11. В чем состоит сущность способа фиксированной концентрации?

12. Дайте аналитическую характеристику каталитических методов (точность определений, их чувствительность и селективность).

13. Сопоставьте между собой каталитические и некаталитические методы по аналитическим возможностям.

14. Сформулируйте особенности, достоинства и недостатки кинетических методов анализа.

15. На чем основан кинетический метод определения молибдена?

16. В чем состоит сущность кинетического определения микроколичеств соединений меди в конденсатно-питательном тракте теплоэлектростанций?

17. Приведите примеры применения некаталитических реакций в кинетических методах анализа.

18. Что называют индукционным периодом реакции; как его можно использовать для аналитических целей? Приведите примеры.

19. Каким образом проводится расчет погрешности аналитических определений, выполненных кинетическим методом?

Список использованных источников

1. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. - М.: Высшая школа, 2004. – 358, 503 с.
2. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т: Пер. с англ./ Под ред. Р.Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. - М.: Мир, 2004. – 608, 728 с.
3. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. - М: Техносфера, 2008. – 544 с.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2 т.- М: Техносфера: т.1- 2003. - 416с.; т.2- 2004. – 288с.
5. Данцер, К. Аналитика. Систематический обзор / К. Данцер, Э. Тан, Д. Мольх / Пер. с нем./ Под ред. Ю.А. Клячко.- М.: Химия, 1981.- 280 с.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т: Пер. с англ./ Под ред. Р.Кельнера, Ж .-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера.-М.: «Мир»: ООО «Издательство АСТ», 2004. Т 1. – 608 с. Т 2. – 728 с.
7. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии: Пер. с англ. – М.:Мир, 1972. – 368 с.
8. Крейнгольд С.У. Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. – М.: Химия, 1984. – 192 с.
9. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. М.: Химия. 2001. 496 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	3
1 Электроаналитические методы.	5
1.1 Теоретические основы электроаналитических методов	5
1.2 Метод потенциометрии.	11
Аналитическое применение метода.	28
1.3 Метод вольтамперометрии.	39
Классическая (постояннотоковая) полярография	41
Современные разновидности полярографии.	53
1.4. Метод кулонометрии.	62
1.5. Метод кондуктометрии.	67
<i>Вопросы для самопроверки к разделу 5.1.</i>	71
2 Оптические методы.	73
2.1 Теоретические основы оптических методов.	73
2.2 Абсорбционная спектроскопия.	81
Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях.	82
Молекулярная абсорбционная спектроскопия в ИК- области.	97
Область применения и основные характеристики метода молекулярной абсорбционной спектроскопии.	104
Атомная абсорбционная спектроскопия.	106
2.3 Эмиссионная спектроскопия.	110
2.4 Флуоресцентная спектроскопия.	116
2.5 Спектроскопия рассеяния.	121
<i>Вопросы для самопроверки к разделам 2.1-2.5</i>	127
2.6 Рентгеновская и электронная спектроскопия.	128
2.7 Дифрактометрические методы.	135
2.8 Рефрактометрические методы.	140
<i>Вопросы для самопроверки к разделам 2.6-2.8.</i>	143
3 Масс-спектрометрический метод.	144
<i>Вопросы для самопроверки к разделу 3</i>	158
4 Магнитные методы.	159

	Стр.
5 Хроматографические методы.	170
5.1 Теоретические основы хроматографических процессов	170
5.2 Газовая (газожидкостная) хроматография.	187
5.3 Жидкостная хроматография.	192
5.4 Тонкослойная хроматография.	204
<i>Вопросы для самопроверки к разделу 5.</i>	211
6 Кинетические методы анализа.	212
<i>Вопросы для самопроверки к разделу 6.</i>	231
Список использованной литературы.	232

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова,
И.И. Евгеньева, Р.Г. Романова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ответственный за выпуск доц. С.М. Горюнова

Лицензия № 020404 от 6.03.97 г.

Подписано в печать 17.09.2013

Формат 60×84/16

Бумага офсетная

Печать Riso

13,71 усл. печ. л.

14,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 199 «С» 139

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68