

## **Лекция 1**

*Инструментальные методы анализа. Классификация инструментальных методов анализа. Потенциометрические методы анализа. Классификация, теоретические основы. Ионметрия. Потенциометрическое титрование.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

В инструментальных методах анализа применяют специально приспособленные инструменты. По определению Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) «Инструмент – устройство, используемое для наблюдения, измерения или сообщения сведений о качественном состоянии, заменяющее, облагораживающее или увеличивающее действия человека, или дополняющее их». В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе). Количественный анализ веществ проводят двумя способами:

- *определение количества вещества по его физическим свойствам;*
- *определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора.*

Подробное рассмотрение приведено в конкретных разделах инструментальных методов анализа.

### **Классификация инструментальных методов**

Инструментальные методы классифицируют в соответствии с используемыми для измерений свойствами веществ:

- оптические — основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;
- электрометрические — измеряют электрические параметры растворов веществ;
- резонансные — используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;
- радиометрические — количество веществ измеряют или по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;
- термические — измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ;
- хроматографические — применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;
- масс-спектральный — основан на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;
- ультразвуковые — измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора. Кроме указанных разработан ряд других методов инструментального анализа.

### **ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Различные инструментальные методы анализа могут очень сильно отличаться по чувствительности. Чувствительность каждого метода определяется двумя факторами:

- ✓ *интенсивностью* измеряемого физического свойства;
- ✓ *чувствительностью* детекторов сигнала в приборе для инструментального анализа.

Мало интенсивными свойствами является, например, такие оптические свойства:

- преломление светового луча (рефрактометрия);
- вращение плоскости поляризации света (поляриметрия).

Мало интенсивные свойства имеют низкую чувствительность и применяются при анализе сравнительно концентрированных растворов веществ.

Высокую интенсивность могут иметь, например, такие свойства:

- ♦ поглощение света растворами веществ,
- ♦ линии в эмиссионном спектре элементов,
- ♦ флюоресценция,
- ♦ радиоактивность и ряд других свойств.

Инструментальные методы анализа могут иметь чувствительность от  $1 \cdot 10^{-6}$  г (фотометрические методы) до  $1 \cdot 10^{-15}$  г (радиометрические методы).

Высокая чувствительность многих методов объясняется свойствами применяемых детекторов сигнала в приборах. Например, современные фотоумножители реагируют на световые потоки с очень малой интенсивностью, а радиометрические счетчики — на отдельные элементарные частицы. Электрохимические методы (полярография, кулонометрия) имеют высокую чувствительность благодаря применению высокочувствительных регистраторов тока и потенциала. В таблице приведены данные по чувствительности некоторых инструментальных методов анализа.

Таблица

Чувствительность некоторых инструментальных методов анализа

Метод	Предел обнаружения, г	Метод	Предел обнаружения, г
Фотометрия	$1 \cdot 10^{-6}$	Газовая хроматография	$1 \cdot 10^{-11}$
Флюориметрия	$1 \cdot 10^{-10}$	Масс спектрометрия	$1 \cdot 10^{-12}$
Полярография	$1 \cdot 10^{-8}$		
Эмиссионный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$	Кулонометрия	$1 \cdot 10^{-10}$
		Кинетический анализ	$1 \cdot 10^{-11}$
Атомно-абсорбционный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$	Радиоизотопный анализ	$1 \cdot 10^{-15}$

Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность – *селективность*. Ряд инструментальных методов, например рефрактометрия, интерферометрия, не селективны и используются в тех случаях, когда анализируются либо индивидуальные вещества, либо несложные смеси (из 2 – 3 веществ).

Высокую селективность имеют методы, основанные на характерных свойствах молекул, функциональных группировок, атомов, например:

- ♦ радиоактивность;
- ♦ способность к электрохимическому восстановлению или окислению;
- ♦ эмиссионные и абсорбционные спектры, по линиям эмиссионного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии.

например, По линиям эмиссионного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии. Эти методы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, научных иссле-

дованиях.

Правильность и воспроизводимость инструментальных методов анализа

Правильность инструментальных методов анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним строго определёнными закономерностями. Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального анализа предварительно проводят калибровку аналитических приборов, определяют зависимость физического свойства от количественного содержания определяемого вещества. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов. **Стандартными образцами** называют вещества или материалы, имеющие известный постоянный состав и свойства.

На воспроизводимость инструментальных методов помимо общих причин (точность отмеривания, точность взвешивания и др.) влияет стабильность работы аналитического прибора. Она зависит от постоянства напряжения электропитания приборов и стабильности работы детекторов. Постоянство напряжения электропитания обеспечивают стабилизаторы напряжения.

Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3 – 5 измерений образца. Точность инструментальных методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001%) обладает кулонометрия, точность в пределах 2—5 % имеет большинство прямых инструментальных методов. Инструментальное титрование по своей точности сравнимо с химическим титрованием (0,1 %).

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ**

Концентрация веществ в растворе в известных пределах связана прямой пропорциональной зависимостью с некоторыми физическими свойствами, например, угол преломления, оптическое поглощение, электрическая проводимость растворов веществ (L) изменяются в определённых границах пропорционально концентрации (C):

$$L = kC$$

Эту зависимость широко используют при определении концентрации веществ, измеряя соответствующие физические свойства растворов. Подобные закономерности установлены также для твёрдых веществ, например, минералов, лекарственного сырья. Эта закономерность используется в спектральных методах анализа. Такие методы называют методами прямого инструментального анализа или *физическими методами*.

Часто при проведении прямого инструментального анализа предварительно проводят химическую реакцию. Концентрацию полученного продукта измеряют по физическим свойствам, например, по интенсивности поглощения светового излучения цветным продуктом реакции. Такие методы анализа называют *физико-химическими*.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ТИТРОВАНИЯ**

Эти методы определения точки эквивалентности применяют в таких случаях:

- если нет подходящего индикатора;
- если анализируемый раствор имеет интенсивную окраску, когда не видно изменение цвета индикатора,
- при маленьком скачке титрования и др.

В таких случаях измеряют при помощи прибора физическое свойство, которое зависит от концентрации вещества титруемого раствора или концентрации

титранта. В процессе титрования снижается концентрация определяемого вещества, что ведёт к изменению соответствующего физического свойства. В точке эквивалентности свойство перестаёт изменяться в связи с исчезновением определяемого вещества. Если измеряют физическое свойство, которое зависит от концентрации титранта, то в процессе титрования это свойство остаётся постоянным (всё количество титранта полностью реагирует с анализируемым веществом). После точки эквивалентности в растворе начинает увеличиваться концентрация избыточного титранта, и соответствующее физическое свойство начинает также увеличиваться. На графиках зависимости свойства от объёма титранта в точке эквивалентности наблюдается перегиб. Такие методы называют физико-химическим или *инструментальным, титрованием*. Чаще всего используют потенциометрическое, кондуктометрическое, фотометрическое или амперометрическое титрование.

Кроме качественного и количественного анализа инструментальными методами устанавливают состав и структуру веществ.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Инструментальные методы анализа проводят с помощью аналитических приборов. Аналитические приборы можно подразделить на два типа: подготовительные и измерительные. Подготовительные приборы применяют:

- для отбора пробы,
- для взвешивания образца,
- для подготовки образца к проведению анализа: растворения, фильтрации, разделения, гомогенизации, отмеривания, и т. д. К подготовительным приборам можно отнести аналитические весы, мерные колбы, устройства для фильтрации под вакуумом и др.

Аналитические приборы измерительного типа предназначены для измерений связанных с количеством определяемого вещества физических свойств анализируемого объекта. Результаты измерений на аналитических приборах либо наблюдают визуально (по отсчётной шкале прибора), либо прибор производит их автоматическую регистрацию при помощи печатающего устройства или на ленте самописца.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

В инструментальном анализе применяют несколько методов определения концентраций веществ. Их можно разделить на две группы:

- ✓ с использованием стандартов веществ;
- ✓ с применением аналитических факторов (показателей) веществ.

Стандарты веществ используют в методах **калибровочных графиков** и в методах **добавок**.

✦ Метод **калибровочного графика**. Готовят серию растворов с различной точно известной концентрацией. Замеряют на приборе свойство приготовленных растворов. По полученным данным строят калибровочный график. Затем измеряют соответствующее свойство анализируемого раствора и по графику определяют концентрацию определяемого вещества (см. рисунок на следующей странице). Приготовление стандартных растворов и анализируемых растворов проводят в одинаковых условиях, добавляют к ним равные количества реактивов, растворителей и т. п.

✦ Метод **добавок**. Замеряют сначала свойство анализируемого раствора, затем повторяют измерение, добавив к раствору определённое количество стандарта (соблюдая при этом равенство условий – объёмов растворов и т. д.). Если зависимость состав – свойство прямолинейна, то приращение концентрации анализируемого раствора вызывает соответствующее приращение характеристики свой-

ства и позволяет вычислить концентрацию вещества в анализируемом растворе.

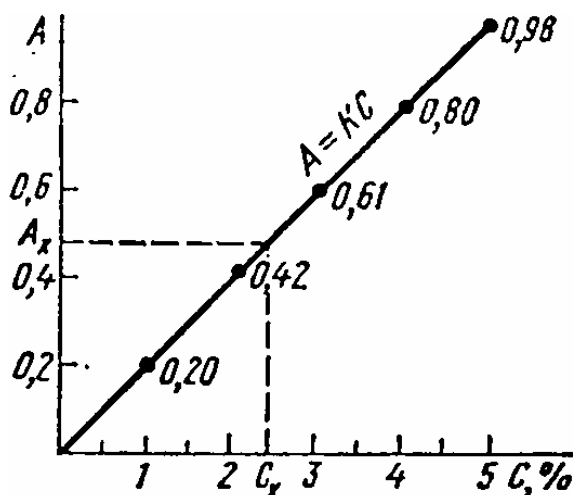


Рис. Калибровочный график фотометрического определения:  
 $A$  — поглощение раствора;  $C$  — концентрация вещества

✦ Метод аналитических факторов (**показателей**). Этот метод основан на использовании численных значений свойства, отвечающих единице концентрации вещества. Аналитические факторы употребляют в расчетах при строгом соблюдении определенных закономерностей, связывающих характеристику свойства вещества с его концентрацией в растворе. Такие закономерности установлены, например, в рефрактометрии, поляриметрии, спектрофотометрии и ряде других методов. Применяют два вида аналитических факторов:

- ✓ молярные показатели  $F_m$  — соответствующие молярной концентрации вещества (моль/дм<sup>3</sup>);
- ✓ удельные показатели  $F\%$  — соответствующие процентной концентрации вещества.

Расчет концентраций при использовании аналитических факторов значительно упрощается. Измеряют свойство раствора и делят его на аналитический фактор. При этом получают концентрацию вещества в растворе в соответствующих единицах:  $c(X) = f/F$  (моль/дм<sup>3</sup>);  $\omega(X) = f/F$  (в %).

Кроме способов, описанных выше, в инструментальном анализе применяют ряд других способов измерений.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа*

Электрохимические методы анализа базируются на:

- ✓ электродных реакциях;
- ✓ на переносе электричества через растворы.

Электрохимические методы используют зависимость величин измеряемых параметров электрохимических процессов от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе. В аналитической практике обычно применяют *электрохимическую ячейку*, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

**Классификация электрохимических методов анализа.** Электрохимические методы анализа классифицируют по различным признакам, например:

1) **По природе источника электрической энергии в системе** различают две группы методов:

а) *Методы без применения внешнего источника тока.* Источником

электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся *потенциометрические методы*.

б) *Методы с применением внешнего источника тока*. К таким методам относятся:

✧ *кондуктометрический анализ* — основан на измерении электрической проводимости растворов;

✧ *вольтамперометрический анализ* — основан на измерении тока как функции концентрации раствора и приложенной известной разности потенциалов;

✧ *кулонометрический анализ* — основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;

✧ *Электрогравиметрический анализ* — основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

**2) По способу применения электрохимических методов** различают прямые методы и косвенные методы.

а) *Прямые методы*. Измеряют электрохимический параметр. По показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

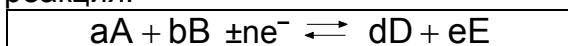
б) *Косвенные методы*. Измеряют в процессе титрования электрохимический параметр. На основании измерения электрических параметров системы при титровании определяют окончание титрования (точку эквивалентности). В соответствии с данной классификацией различают, например, *прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование* и т.д.

## **ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.**

### **Потенциометрический анализ (потенциометрия)**

**Принцип метода** Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора.

Если в электрохимической системе — в гальваническом элементе — на электродах протекает реакция:



с переносом  $n$  электронов, то уравнение Нернста для окислительно-восстановительного процесса этой реакции имеет вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a(D)^d \cdot a(E)^e}{a(A)^a \cdot a(B)^b} \quad (1)$$

где:  $E$  — ЭДС реакции;

$E^{\circ}$  — стандартная ЭДС реакции (разность стандартных электродных потенциалов);

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура, при которой протекает реакция;

$F$  — число Фарадея;

$a(A)$ ,  $a(B)$ ,  $a(D)$  и  $a(E)$  — активности реагентов, участвующих в реакции.

Уравнение (1) справедливо для ЭДС обратимо работающего гальванического элемента.

Для комнатной температуры ( $T = 273,15K$ ) уравнение (1) можно представить так:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(D)^d \cdot a(E)^e}{a(A)^a \cdot a(B)^b} \quad (2)$$

В условиях, когда активности реагентов приблизительно равны их концентрации, уравнение (1) переходит в уравнение (3):

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c(D)^d \cdot c(E)^e}{c(A)^a \cdot c(B)^b} \quad (3)$$

где  $c(A)$ ,  $c(B)$ ,  $c(E)$ ,  $c(D)$  — концентрации реагентов. Для комнатной температуры это уравнение можно представить в виде (4):





$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d \cdot c(E)^e}{c(A)^a \cdot c(B)^b} \quad (4)$$

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода:

- ✓ *индикаторный электрод*, потенциал которого зависит от концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) вещества в анализируемом растворе,
- ✓ *электрод сравнения*, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным.

Поэтому величину ЭДС, определяемую уравнениями (1) – (4), можно рассчитать как разность реальных потенциалов этих двух электродов.

В потенциометрии используют электроды следующих типов:

-  электроды первого рода,
-  электроды второго рода,
-  окислительно-восстановительные электроды,
-  мембранные электроды.

*Электроды первого рода* — это электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода. Различают три разновидности электродов первого рода.

а) Металл  $M$ , погружённый в раствор соли того же металла. На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция:



Реальный потенциал такого электрода первого рода зависит от активности  $a(M^{n+})$  катионов металла и описывается такими уравнениями. В общем случае для любой температуры:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(M^{n+}) \quad (5)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+}) \quad (6)$$

При малых концентрациях  $c(M^{n+})$ , когда активность  $a(M^{n+})$  катионов металла приблизительно равна их концентрации:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(M^{n+}) \quad (7)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg c(M^{n+}) \quad (8)$$

б) Газовые электроды, например, водородный электрод, в том числе и стандартный водородный электрод. Потенциал обратимо работающего газового водородного электрода определяется активностью ионов водорода, т.е. величиной  $pH$  раствора, и при комнатной температуре равен:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \cdot \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = 059 \cdot \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

в) Амальгамные электроды, представляющие собой амальгаму металла, погружённую в раствор, содержащий катионы того же металла. Потенциал таких электродов первого рода зависит от активности  $a(\text{M}^{n+})$  катионов металла в растворе и активности  $a(\text{M})$  металла в амальгаме:

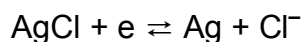
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{M}^{n+})}{a(\text{M})}$$

Амальгамные электроды обладают высокой обратимостью.

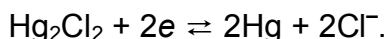
*Электроды второго рода* обратимы по аниону. Различают следующие виды электродов второго рода:

а) металл, поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого же металла, погружённый в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этой малорастворимой соли. Примером могут служить хлорсеребряный электрод  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$  или каломельный электрод  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ .

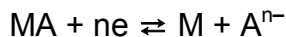
Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой малорастворимой в воде солью  $\text{AgCl}$ , погружённой в водный раствор хлорида калия. На хлорсеребряном электроде протекает обратимая реакция:



Каломельный электрод состоит из металлической ртути, покрытой пастой малорастворимого хлорида ртути(II)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  — каломели, контактирующей с водным раствором хлорида калия. На каломельном электроде протекает обратимая реакция



Реальный потенциал электродов второго рода зависит от активности анионов и для обратимо работающего электрода, на котором протекает реакция



описывается уравнениями Нернста(9) – (12).

В общем случае при любой приемлемой температуре  $T$ :

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(\text{A}^{n-}) \quad (9)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg a(\text{A}^{n-}) \quad (10)$$

Для условий, в которых активность анионов приблизительно равна их концентрации  $c(\text{A}^{n-})$ :

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(\text{A}^{n-}) \quad (11)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg c(\text{A}^{n-}) \quad (12)$$

Так, например, реальные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$  соответственно хлорсеребряного и каломельного электродов при комнатной температуре можно представить в виде:

$$E_1 = E_1^{\circ} - 0,059 \cdot \lg a(\text{Cl}^-), E_2 = E_2^{\circ} - 0,059 \cdot \lg a(\text{Cl}^-).$$

Электроды второго рода рассмотренного вида обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

б) Газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод  $\text{Pt}, \text{Cl}_2|\text{KCl}$ . Газовые электроды второго рода в количественном потенциометриче-



ском анализе применяются редко.

**Окислительно-восстановительные электроды** состоят из инертного материала (платина, золото), погружённого в раствор, содержащий окисленную (**Ox**) и восстановленную (**Red**) формы данного вещества. Существуют две разновидности окислительно-восстановительных электродов:

а) электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, например,  $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2$ ,  $\text{Pt} \mid \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и т.д.;

б) электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода, например, хингидронный электрод.

На окислительно-восстановительном электроде, потенциал которого не зависит от активности ионов водорода, протекает обратимая реакция:



Реальный потенциал такого окислительно-восстановительного электрода зависит от активности окисленной (**Ox**) и активности восстановленной формы (**Red**) данного вещества. Для обратимо работающего электрода такая зависимость описывается, в зависимости от условий (по аналогии с рассмотренными выше потенциалами), уравнениями (13) – (16):

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (13)$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (14)$$

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad (15)$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad (16)$$

где все обозначения — традиционные.

Если в электродной реакции участвуют ионы водорода, то их активность (концентрацию) учитывают в соответствующих уравнениях для каждого конкретного случая.

**Мембранные, или ион-селективные, электроды** — это электроды, обратимые по тем или иным ионам (катионам или анионам), которые сорбируются твёрдой или жидкой мембраной. Реальный потенциал таких электродов зависит от активности тех ионов в растворе, которые сорбируются мембраной.

Мембранные электроды с твёрдой мембраной содержат очень тонкую мембрану, по обе стороны которой находятся разные растворы, содержащие одни и те же определяемые ионы, но с неодинаковой концентрацией: раствор (стандартный) с точно известной концентрацией определяемых ионов и анализируемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов. Вследствие различной концентрации ионов в обоих растворах ионы на разных сторонах мембраны сорбируются в неодинаковых количествах, неодинаков и возникающий при сорбции ионов электрический заряд на разных сторонах мембраны. Как результат возникает мембранная разность потенциалов. Определение ионов с применением мембранных ионоселективных электродов называют *ионометрией*.

Как уже говорилось выше, при потенциометрических измерениях электрохимическая ячейка содержит два электрода — индикаторный электрод и электрод сравнения. Величина ЭДС, которая генерируется в ячейке, равна разности потенциалов этих двух электродов. Поскольку потенциал электрода сравнения в условиях проведения потенциометрического определения остается постоянным, то ЭДС зависит только от потенциала индикаторного электрода, т.е. от активностей (концентраций) тех или иных ионов в растворе. На этом и основано потенциометрическое определение концентрации данного вещества в анализируемом растворе.

ре.

Для потенциометрического определения концентрации вещества в растворе применяют как прямую потенциометрию, так и потенциометрическое титрование, хотя второй способ используется намного чаще первого.

### Прямая потенциометрия

**Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии** проводят обычно методом градуировочного графика или методом добавок стандарта.

а) *Метод градуировочного графика.* Готовят серию из 5 – 7 эталонных растворов с известным содержанием определяемого вещества. Концентрация определяемого вещества и ионная сила в эталонных растворах не должны сильно отличаться от концентрации и ионной силы анализируемого раствора: в этих условиях уменьшаются ошибки определения. Ионную силу всех растворов поддерживают постоянной введением индифферентного электролита. Эталонные растворы последовательно вносят в электрохимическую (потенциометрическую) ячейку. Обычно эта ячейка представляет собой стеклянный химический стакан, в который помещают индикаторный электрод и электрод сравнения.

Измеряют ЭДС эталонных растворов, тщательно промывая дистиллированной водой электроды и стакан перед заполнением ячейки каждым эталонным раствором. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ЭДС —  $\lg c(X)$ , где  $c(X)$  – концентрация определяемого вещества в эталонном растворе. Обычно такой график представляет собой прямую линию. Затем в электрохимическую ячейку вносят (после промывания ячейки дистиллированной водой) анализируемый раствор и измеряют ЭДС ячейки. По градуировочному графику находят  $\lg c(X)$ , где  $c(X)$  – концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе.

б) *Метод добавок стандарта.* В электрохимическую ячейку вносят анализируемый раствор с неизвестной концентрацией  $c(X)$ , которую необходимо определить, и измеряют ЭДС. Затем к точно отмеренному объёму  $V(X)$  этого анализируемого раствора прибавляют точно измеренный *небольшой* объём стандартного раствора  $V(Ст)$  с известной, достаточно большой, концентрацией  $c(Ст)$  определяемого вещества. В электрохимическую ячейку вносят этот раствор, определяют ЭДС ячейки.

Рассчитывают концентрацию  $c(X)$  определяемого вещества в анализируемом растворе по формуле (17):

$$c(X) = c(Ст) \frac{V(Ст)}{V(X) + V(Ст)} \left[ 10^{n\Delta E / 0,059} - \frac{V(X)}{V(X) + V(Ст)} \right]^{-1} \quad (17)$$

где  $\Delta E$  – разность двух измеренных значений ЭДС,

$n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции.

**Применение прямой потенциометрии.** Метод применяется для определения концентрации ионов водорода (рН растворов), анионов, катионов (ионометрия). Большую роль при использовании прямой потенциометрии играют выбор подходящего индикаторного электрода, который позволяет достаточно точно измерить электродный потенциал.

При определении рН растворов в качестве индикаторных используют электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода: стеклянный электрод, водородный электрод, хингидронный электрод и некоторые другие. Чаще применяют мембранный стеклянный электрод, обратимый относительно ионов водорода. Потенциал такого стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода:

$$E = K + 0,059pH,$$

где  $K$  – постоянная для каждого стеклянного электрода величина, которая зависит

от материала мембраны, природы электрода сравнения. Стекланный электрод позволяет определять pH в интервале pH от 0 до 10 (чаще всего в диапазоне от 2 до 10 единиц pH) и обладает высокой обратимостью и стабильностью в работе.

Созданы мембранные ионоселективные электроды, предназначенные для определения различных катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) и анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.).

К достоинствам прямой потенциометрии относятся возможность быстро провести измерения, для измерений требуются небольшие объёмы растворов.

### Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование — способ определения точки эквивалентности при титровании определяемого вещества в анализируемом растворе. Для этого измеряют в процессе титрования ЭДС в гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения. Титрант прибавляют равными порциями, каждый раз измеряя разность потенциалов. Вблизи ТЭ титрант прибавляют маленькими порциями, также измеряя разность потенциалов после прибавления очередной порции титранта. Затем исследуют тем или иным способом зависимость между объёмом титранта и ЭДС, например, строят кривую потенциометрического титрования. По этой кривой определяют объём израсходованного титранта в точке эквивалентности (ТЭ).

Преимущество потенциометрического титрования – проведение титрования без применения индикаторов.

**Кривые потенциометрического титрования.** Кривая потенциометрического титрования — графическое изображение изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объёма прибавленного титранта.

Кривые потенциометрического титрования строят в различных координатах:

- ✦ кривые титрования в координатах  $E - V(T)$  (иногда такие кривые называют интегральными кривыми титрования);
- ✦ дифференциальные кривые титрования — в координатах

$$\frac{dE}{dV} - V(T) \text{ и } \frac{d^2E}{dV^2} - V(T);$$

- ✦ кривые титрования по методу Грана — в координатах:

$$\frac{\Delta V}{\Delta E} - V(T),$$

где  $E$  — ЭДС потенциометрической ячейки,

$V$  и  $V(T)$  — объём прибавленного титранта,

$\Delta E$  — изменение потенциала, соответствующее прибавлению  $\Delta V$  титранта.

На рис. 1 и рис. 2 приведены схематически различные типы кривых потенциометрического титрования. По построенным кривым титрования определяют объём титранта в точке эквивалентности  $V(TЭ)$ , как показано на рис. 1 и рис. 2.

Объём титранта  $V(TЭ)$ , прибавленного в ТЭ, можно определить не только графически, но и расчётным путём по формуле (18):

$$V(TЭ) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2} \quad (18)$$

где  $V_1$  — объём прибавленного титранта, соответствующий последнему измерению до ТЭ,  $V_2$  — объём прибавленного титранта, соответствующий первому измерению после ТЭ;  $A_1 = \Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V_1})$ ,  $A_2 = \Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V_2})$

В табл. 1 приведены результаты определений и расчётов при потенциометрическом титровании.

Таблица 1.

**Пример обработки результатов потенциометрического титрования**

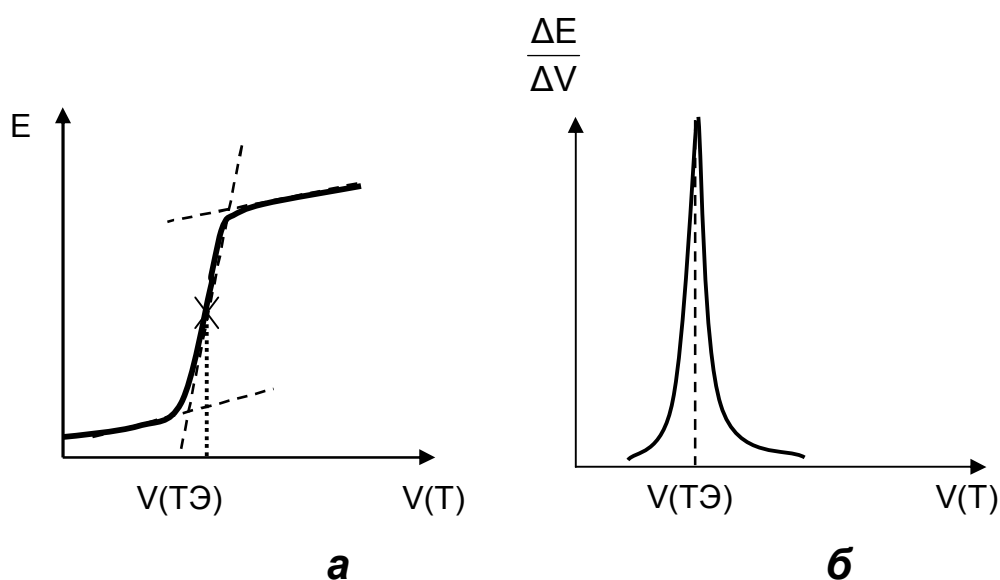
V, мл	$\Delta V$ , мл	E, мВ	$\Delta E$ , мВ	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta(\Delta E/\Delta V)=A$
5,00	0,10	250	13	130	
5,10	0,10	263	28	280	+ 150
5,20	0,10	291	100	1000	+ 720
5,30	0,10	391	55	550	-450
5,40	0,10	446	22	220	-330
5,50	0,10	468	10	100	-120
5,60		478			

Рассчитывают объем титранта в точке эквивалентности  $V(TЭ)$  с использованием данных табл. 1 по формуле:

$$V(TЭ) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2}$$

Очевидно, что максимальное значение  $\Delta E/\Delta V = 1000$ . Следовательно,  $V_1 = 5,20$  и  $V_2 = 5,30$ ;  $A_1 = 720$ ,  $A_2 = -450$ . Отсюда:

$$V(TЭ) = 5,20 + (5,30 - 5,20) \frac{720}{720 + 450} = 5,26 \text{ мл}$$

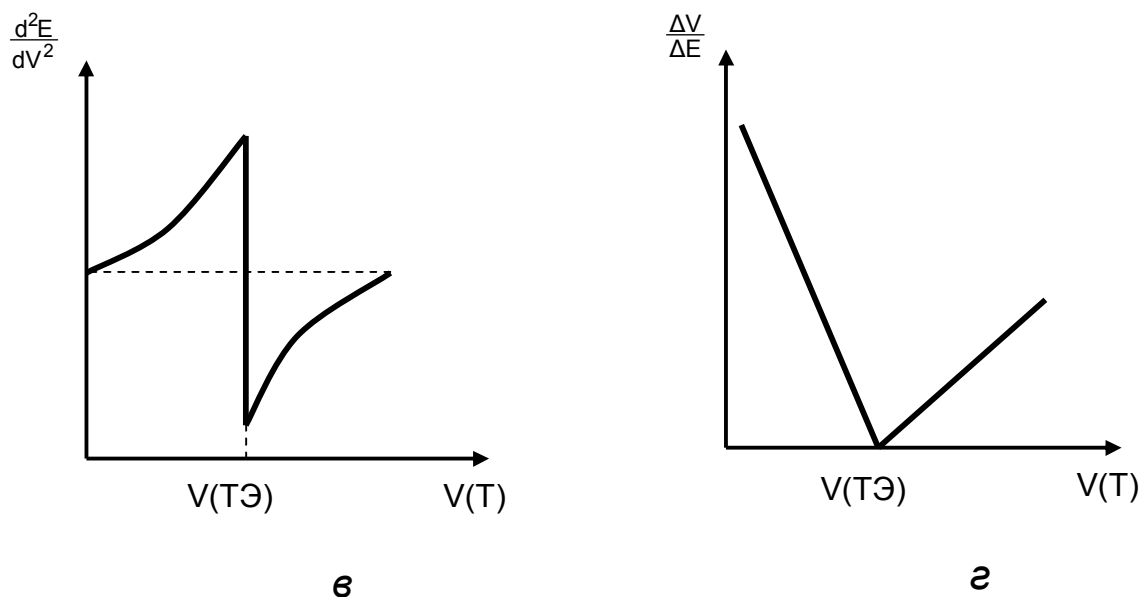


**Рис. 1.** Типы кривых потенциометрического титрования):

а – кривая титрования в координатах  $E - V(T)$ ;

б – дифференциальная кривая титрования в координатах

$\frac{\Delta E}{\Delta V} - V(T)$ . ( $E$  — измеряемая ЭДС,  $V(T)$  — объем прибавленного титранта,  $V(TЭ)$  — объем титранта, прибавленного в точке эквивалентности)



**Рис. 2.** Типы кривых потенциметрического титрования.

**в** – дифференциальная кривая титрования в координатах  $\frac{d^2E}{dV^2} - V(T)$ ;

**г** – кривая титрования по методу Грана в координатах  $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V(T)$ .

$E$  – измеряемая ЭДС,  $V(T)$  — объём прибавленного титранта,  $V(TЭ)$  – объём титранта, прибавленного в точке эквивалентности.

**Применение потенциметрического титрования.** Это универсальный метод. Его можно применять для определения точки эквивалентности и конца титрования во многих типах титрования: кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексометрическом, осадительном титровании. В качестве индикаторного электрода используют стеклянный электрод, ртутный электрод, ионоселективные электроды, платиновый электрод, серебряный электрод. В качестве электрода сравнения применяют хлорсеребряный электрод, реже – каломельный электрод.

Метод потенциметрического титрования обладает высокой точностью, большой чувствительностью: позволяет проводить титрование в мутных, окрашенных, неводных средах, отдельно определять компоненты смеси в одном анализируемом растворе, например, отдельно определять хлорид- и иодид-ионы при аргентометрическом титровании.

Методами потенциметрического титрования анализируют многие лекарственные вещества, например, аскорбиновую кислоту, сульфамидные препараты, барбитураты, алкалоиды и др.

## ЛЕКЦИЯ 2

### Вольтамперометрические методы анализа

*Теоретические основы методов. Полярографическая волна и её характеристика. Факторы, которые влияют на потенциал полуволны. Условия проведения полярографического анализа. Качественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича. Количественный полярографический анализ. Аппаратура. Особенности полярографии органических соединений. Модифицированные вольтамперометрические методы. Амперометрическое титрование. Типы кривых амперометрического титрования. Биамперометрическое титрование. Аппаратура. Применения вольтамперометрических методов в анализе химических соединений и лекарственных веществ.*

#### **Теоретические основы методов.**

**Полярографический анализ (полярография)** основан на использовании следующих зависимостей между электрическими параметрами электрохимической (в данном случае – полярографической) ячейки, к которой прилагается внешний потенциал, и свойствами содержащегося в ней анализируемого раствора.

**I)** В качественном полярографическом анализе используют связь между величиной приложенного на микроэлектроде внешнего электрического потенциала, при котором наблюдается восстановление (или окисление) анализируемого вещества на микроэлектроде в данных условиях, и природой восстанавливающегося (или окисляющегося) вещества.

**II)** В количественном полярографическом анализе используют связь между величиной диффузионного электрического тока, устанавливающегося в полярографической ячейке после достижения определённого значения приложенного на микроэлектроде электрического потенциала, и концентрацией определяемого (восстанавливающегося или окисляющегося) вещества в анализируемом растворе.

Электрические параметры — величину приложенного электрического потенциала и величину диффузионного тока — определяют при анализе получаемых *поляризационных, или вольтамперных*, кривых, отражающих графически зависимость электрического тока в полярографической ячейке от величины приложенного потенциала микроэлектрода. Поэтому полярографию иногда называют *прямой вольтамперометрией*.

### **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ**

#### **Зависимость между величиной потенциала и силой тока**

Вольтамперометрия основана на изучении поляризационных или вольтамперных кривых (кривых зависимости силы тока от напряжения), которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока. Электролиз следует проводить с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

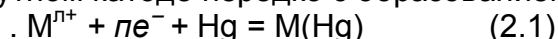
Применение вольтамперных кривых в аналитических целях началось с разработки в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским полярографического метода анализа. За открытие и развитие этого метода Я. Гейровскому в 1959 г. была присуждена Нобелевская премия. Я. Гейровский проводил электролиз на ртутном каплющем электроде и вольтамперометрию, связанную с использованием ртутного каплющего электрода, стали называть полярографией.

Рассмотрим электролиз в системе, где катодом служит ртутный капаящий электрод, а анодом является практически неполяризуемый каломельный электрод. Изменение внешней ЭДС в такой системе будет полностью идти на изменение потенциала катода. Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться под действием электрического тока, сила тока  $I$  будет пропорциональна приложенному напряжению  $E$  (закон Ома):

$$I = E/R,$$

где  $R$  — сопротивление.

В присутствии веществ, способных восстанавливаться на ртутном электроде в области исследуемых напряжений, вид кривой зависимости тока от напряжения существенно изменится. По достижении потенциала восстановления ионы начнут разряжаться на ртутном катоде нередко с образованием амальгамы:



где  $M(Hg)$  — раствор металла в металлической ртути — амальгама металла.

Потенциал ртутного катода, на котором протекает обратимый процесс, выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} + \ln \frac{a_{Hg} c_M \gamma_M}{c_a \gamma_a} \quad (2.2)$$

где  $c_a$  — концентрация амальгамы;

$\gamma_a$  — коэффициент активности амальгамы;

$c_M$  — концентрация восстанавливающихся ионов в приэлектродном слое (заряд иона для простоты опущен);

$\gamma_M$  — коэффициент активности восстанавливающихся ионов;

$a_{Hg}$  — активность ртути в амальгаме;

$E^0$  — стандартный потенциал электрода.

В результате окислительно-восстановительного процесса на ртутном электроде сила тока в цепи начнёт возрастать и концентрация восстанавливающихся ионов у поверхности ртутной капли уменьшится. За счёт диффузии из объёма раствора к поверхности капли доставляются новые порции ионов. Сила тока в цепи будет зависеть от скорости диффузии, которая пропорциональна разности между концентрацией в объёме раствора ( $c_M^0$ ) и концентрацией в приэлектродном слое ( $c_M$ ). Сила тока  $I$  будет пропорциональна этой разности:

$$I = kM(c_M^0 - c_M) \quad (2.3)$$

Вклад других, недиффузионных механизмов поступления ионов в прикатодный слой в условиях большого избытка индифферентного фонового электролита пренебрежимо мал. Основное значение среди недиффузионных процессов имеет миграция ионов к катоду под действием электрического поля. Если не устранить вызываемый этим процессом миграционный ток, общий ток окажется неконтролируемым. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации так называемого фонового электролита. Фоновый электролит — это индифферентный электролит, т. е. не принимающий участия в электродной реакции, со значительно более отрицательным потенциалом выделения, чем у анализируемого иона. Катионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

При некотором потенциале катода концентрация ионов у поверхности ртутной капли  $c_M$  уменьшится до ничтожно малой по сравнению с концентрацией в массе раствора, и скорость разряда ионов на катоде станет равной скорости диффузии.

Концентрация восстанавливающегося иона в глубине раствора постоянна, так как электролиз идет при очень небольшой силе тока (порядка  $10^{-5}$  А), а кон-

центрация в прикатодном слое близка к нулю. Поэтому разность концентраций, определяющая скорость диффузии при данной температуре, будет постоянна, что и приводит к постоянной скорости поступления ионов к катоду. Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения. Этот постоянный ток, контролируемый диффузией, называют диффузионным и обозначают  $I_d$ . Выражение для силы диффузионного тока получается из уравнения (2.3) при  $c_M = 0$ :

$$I_d = k_M c_M^0 \quad (2.4)$$

Сила диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося иона в массе раствора. При сочетании уравнений (2.3) и (2.4) получаем

$$I = I_d - k_M c_M$$

или

$$c_M = \frac{I_d - I}{k_M} \quad (2.5)$$

Концентрация амальгамы, образовавшейся в результате процесса (2.1), пропорциональна силе тока:

$$c_a = k_a' I = \frac{I}{k_a} \quad (2.6)$$

Соотношения (2.5) и (2.6) подставляем в уравнение (2.2):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} (i_d - i) \gamma_M k_a}{k_M i \gamma_a} \quad (2.7)$$

Некоторые величины в этом уравнении постоянны или зависят только от температуры. Так, амальгама, образующаяся при электролизе на ртутном катоде, очень разбавлена, поэтому активность ртути в амальгаме  $a_{Hg}$  практически равна активности чистой ртути, т. е. величина постоянная. Коэффициент активности ионов  $M$  при постоянной ионной силе, которая создается фоновым электролитом, остается постоянным, так же как коэффициент активности  $\gamma_a$  и коэффициенты  $k_M$  и  $k_a$ . Выделим в уравнении (2.7) величины, зависящие только от температуры, и придадим ему вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \gamma_M k_a}{k_M \gamma_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.8)$$

или

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.9)$$

где

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \gamma_M k_a}{k_M \gamma_a} \quad (2.10)$$

Уравнение (2.9) передает зависимость силы тока от приложенного напряжения при обратимом электродном процессе. Это уравнение полярографической волны, а величину  $E_{1/2}$  называют потенциалом полуволны.

Типичная зависимость силы тока от приложенного напряжения дана на рисунке 2.1. Эта кривая называется «Полярографическая волна (полярограмма)». Из рисунка видно, что в начале процесса при небольшом потенциале катода сила тока медленно увеличивается с возрастанием потенциала. Этот начальный ток называют «остаточный ток», его величина имеет порядок  $10^{-7}$  А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, и сила тока резко возрастает, стремясь к предельной величине диффузионного тока. При  $I = 1/2 I_d$  уравнение (2.9) переходит в такое уравнение



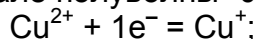
$$E = E_{1/2}$$

Это соотношение, так же как и (2.10), показывает независимость потенциала полуволны от силы тока и, следовательно, от концентрации восстанавливающегося иона. Потенциал полуволны является, таким образом, качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита и определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.

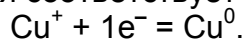
Однако потенциал полуволны существенно зависит от среды, природы и концентрации фонового электролита. Особое значение имеет наличие в растворе веществ, способных к комплексообразованию с определяемым ионом.

Если в растворе находится несколько веществ, для которых потенциалы полуволны отличаются на 100 мВ и больше, то на полярограмме будет несколько волн, по числу восстанавливающихся ионов (рис. 2.2). В некоторых случаях при ступенчатом восстановлении один ион может давать две волны. Тогда число волн на полярограмме больше, чем число веществ в растворе. Например, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии раствора  $\text{NH}_3$ : восстанавливаются в две стадии:

- ♦ первая стадия – при потенциале полуволны -0,20 В:



- ♦ второй стадии восстановления соответствует потенциал полуволны при -0,48В:



Поэтому в аммиачных растворах ионы  $\text{Cu}^{2+}$  дают две волны.

Для условий полярографирования анализируемого раствора можно получить числовые значения потенциалов полуволны для известных различных ионов, а затем по измеренным потенциалам полуволны для исследуемого раствора определить его состав. Вполне понятно, что потенциал полуволны для каждого элемента в таком спектре будет зависеть от фонового электролита: его природы и концентрации.

Полярограмма, изображенная на рис. 2.1, несколько идеализирована, так как на ней не видны осцилляции тока, вызванные периодическим отрывом капель ртути. Иногда эти осцилляции очень затрудняют работу, особенно в области малых концентраций определяемого элемента.

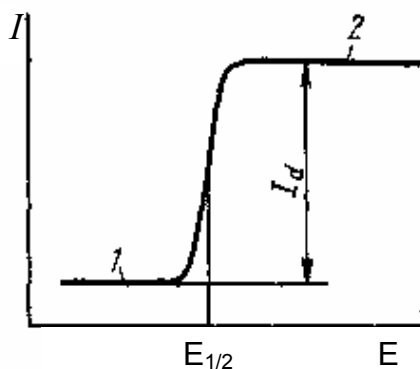


Рис. 2.1. Полярограмма:  
1 – остаточный ток; 2 – диффузионный ток

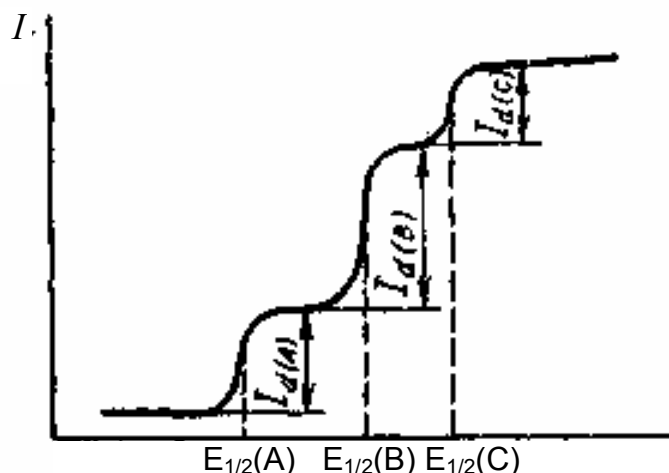


Рис. 2.2. Полярограмма при наличии в растворе веществ А, В и С, которые восстанавливаются на катоде:

Кроме того, на полярограммах нередко возникают максимумы различной формы, мешающие определению истинного потенциала полуволны и силы тока. Различают максимумы I и II рода. Теория связывает их появление с гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми каплями ртути, и адсорбционными процессами. Для подавления максимумов в полярографируемый раствор обычно вводят поверхностно-активные вещества: желатин, агар-агар и др. Подавление максимумов поверхностно-активными веществами лежит в основе нескольких чувствительных (до  $10^{-9}$  моль/л) аналитических методик определения этих веществ в растворе.

### Уравнение Ильковича.

#### Количественный полярографический анализ.

Связь диффузионного тока  $I_d$  с концентрацией иона  $c_M$  и другими величинами передается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c_M \quad (2.11)$$

где  $z$  — заряд иона;  $D$  — коэффициент диффузии;  $m$  — масса ртути, вытекающий из капилляра в 1 с, мг;  $t$  — время образования капли (период капания).

Среди величин, входящих в это уравнение, труднее всего поддается экспериментальному определению коэффициент диффузии  $D$ , а использование соответствующих справочных данных не всегда возможно. Поэтому коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. Действительно, при постоянных условиях полярографирования  $D$ ,  $m$  и  $t$  постоянны. Поэтому, если произведение постоянных величин  $605z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$  обозначить буквой  $k$ , то получим такое уравнение:

$$I_d = k c_M \quad (2.12)$$

В связи с этим в работах по полярографии всегда указывается так называемая характеристика капилляра, вычисляемая как  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ . Линейная зависимость (2.12) является основой количественного полярографического анализа.

#### Схема полярографической установки

Принципиальная схема полярографической установки представлена на рис. 2.3. Анализируемый раствор 2 находится в электролизере 3, на дне которого имеется слой ртути 1, являющийся анодом. Часто в качестве анода используют насы-

щенный каломельный электрод (Н.К.Э). Катодом служит ртутный капающий электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5. Внешнее напряжение, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 7 и измерять при этом гальванометром 6 силу тока, проходящего через раствор.

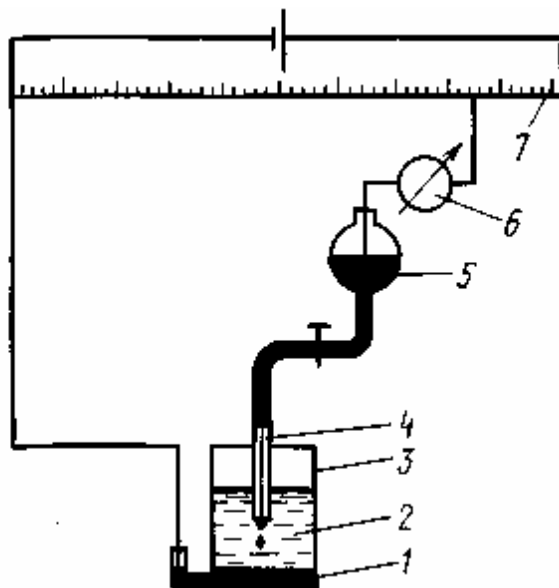


Рис. 2.3. Схема полярографической установки

Как уже отмечалось, напряжение, которое подается на электроды, будет практически целиком определять потенциал катода (капающего ртутного электрода).

В вольтамперометрии с успехом применяют также твердые микроэлектроды, изготавливаемые из благородных металлов (платины, золота и др.) или графита. Основными достоинствами твердых электродов являются их нетоксичность и возможность работы в более положительной области потенциалов (до +1,3 В), чем с ртутным электродом. Ртутный капающий электрод используют в области примерно от 0,3 до —2,0 В). Пары ртути, как известно, чрезвычайно ядовиты и работа с ртутным электродом требует строгого соблюдения специальных правил техники безопасности. Однако использование твердых электродов также имеет свои недостатки, связанные, главным образом, с обновлением поверхности электродов. Стационарные твердые электроды не нашли широкого применения в практике из-за медленности установления предельного тока, невысокой чувствительности и других недостатков.

Значительно более широкое применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, на которых устойчивая сила тока устанавливается быстро. При работе таких электродов раствор непрерывно перемешивается, благодаря чему к поверхности электрода ионы доставляются не только за счет диффузии, но и за счет механического перемешивания. Это значительно (в 10 – 20 раз) увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным током. По точности методы с применением твердых электродов часто уступают методам, использующим ртутный капающий электрод, однако применение вращающегося платинового микроэлектрода позволяет существенно расширить область потенциалов, пригодную для полярографических измерений до 1,4 В по сравнению с областью, в которой обычно применяется ртутный капающий электрод (до 0,3 В).

Тем не менее ртутный капающий электрод сохраняет своё большое практическое значение, так как на твердых электродах ограничены катодные процессы из-за небольшого перенапряжения водорода на платине — из кислых растворов на платине он начинает выделяться при потенциале около -0,1 В, а на ртути толь-

ко при -2,0 В.

### Прямая полярография

Методы прямой полярографии основаны на непосредственном применении уравнения полярографической волны (2.9) и уравнения Ильковича (2.11) или (2.12). Потенциал полуволны не зависит от концентрации и является качественной характеристикой вещества. Обычно потенциал полуволны определяют графическим методом. Уравнение (2.9) показывает, что  $\lg \frac{I_d - I}{I}$  является линейной функцией  $E$ , и, следовательно, если на график нанести  $\lg \frac{I_d - I}{I}$  как функцию  $E$ , то получится прямая, которая пересекает ось абсцисс в точке, где  $E = E_{1/2}$ , т. е. когда  $\lg \frac{I_d - I}{I} = 0$  (рис. 2.4).

Для идентификации неизвестного вещества можно этим методом определить потенциал полуволны и, пользуясь таблицей потенциалов полуволны или полярографическим спектром, установить наиболее вероятный элемент. Однако чаще это свойство используют для выбора фонового электролита. Зная качественный состав пробы, подбирают по табличным данным такой фон, на котором полярографическая волна определяемого элемента может быть получена без каких-либо искажений за счет волны мешающего элемента или иного электродного процесса.

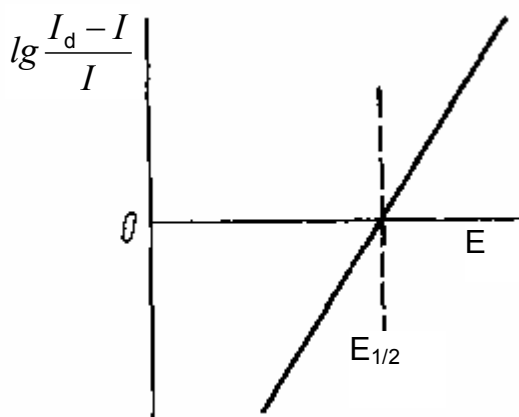


Рис. 2.4. Графическое определение потенциала полуволны

### Количественный полярографический анализ

Наиболее широко в количественном полярографическом анализе применяется метод градуировочного графика на основе уравнения (2.12). График строят по данным полярографирования нескольких стандартных растворов. На оси ординат откладывают пропорциональную силе диффузионного тока высоту полярографической волны, а по оси абсцисс — концентрацию анализируемого вещества. В соответствии с уравнением (2.12) градуировочный график должен представлять прямую линию, проходящую через начало координат. Метод даёт точные результаты при условии строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и неизвестной пробы. К условиям полярографирования относят условия работы капилляра, температуру и среду (фоновой электролит). Метод градуировочного графика является наиболее трудоёмким, но и наиболее точным.

При анализе некоторых хорошо изученных систем, для которых примени-

мость уравнения (2.12) установлена вполне надежно, часто применяют менее трудоёмкий метод стандартных растворов. В этом методе в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов, а затем из пропорции, основанной на уравнении (2.12), рассчитывают неизвестную концентрацию  $C_x$ :

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}} \quad (2.13)$$

где  $c_{\text{ст}}$  — концентрация стандартного раствора;

$h_x$  — высота волны при полярографировании анализируемого раствора;

$h_{\text{ст}}$  — высота волны при полярографировании стандартного раствора.

Метод применим также только в условиях строгой стандартизации условий полярографирования.

### Метод добавок

Широко распространен в количественной полярографии метод добавок. Пусть при полярографировании исследуемого раствора сила диффузионного тока равна

$$I_x = k \cdot c_x \quad (2.14)$$

Добавляют к этому раствору известное количество стандартного раствора  $c_{\text{ст}}$  и снова определяют диффузионный ток:

$$I_{x+\text{ст}} = k \cdot (c_x + c_{\text{ст}}) \quad (2.15)$$

При делении уравнения (2.14) на (2.15) получаем:

$$\frac{I_x}{I_{x+\text{ст}}} = \frac{c_x}{c_x + c_{\text{ст}}},$$

откуда

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{I_x}{I_{x+\text{ст}} - I_x} \quad (2.16)$$

По уравнению (2.16) находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Можно использовать также графический метод. В этом случае полученные данные наносят на график зависимости  $I_{x+\text{ст}}$  от  $c_{\text{ст}}$  (рис. 2.5).

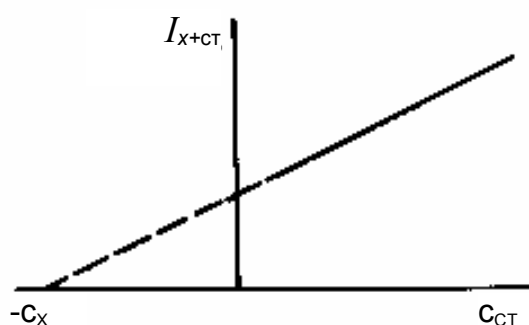


Рис. 2.5. Графический способ определения  $c_x$  в методе добавок

При  $I_{x+\text{ст}}$ , как показывает уравнение (2.16),  $c_x = -c_{\text{ст}}$ , т. е. при экстраполяции прямая линия на этом графике при  $I_{x+\text{ст}} = 0$  отсекает на оси абсцисс величину, равную концентрации определяемого вещества. В методе добавок автоматически учитывается влияние фона и так называемых третьих компонентов, что является важным достоинством метода, позволяющим применять его при анализе сложных смесей.

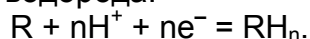
Если в анализируемом растворе присутствует несколько веществ, восстанавливающихся на ртутном катоде, то на полярограмме, как уже говорилось, поя-

вится несколько волн (см. рис. 2.2). По величине потенциала полуволны определяют качественный состав, а по силе диффузионного тока определяют концентрацию каждого из компонентов. Так, например, полярограмма на рис. 2.2 состоит из трёх волн, каждая из которых характеризует один из компонентов смеси. Компонент А имеет потенциал полуволны  $E_{1/2}(A)$  и диффузионный ток  $I_d(A)$ , для компонента В потенциал полуволны равен  $E_{1/2}(B)$  и ток  $I_d(B)$  и т. д. Этот метод успешно применяется в практике, например, по одной полярограмме определяют количественное содержание в руде меди и цинка.

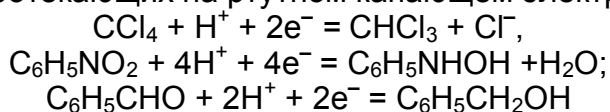
### Особенности полярографии органических соединений.

На ртутном капаящем электроде восстанавливаются не только ионы металлов, но и многие органические вещества различных классов. К их числу относятся, например, углеводороды и их галогенопроизводные, альдегиды, кетоны, предельные и непредельные органические кислоты алифатического и ароматического рядов, меркаптаны, нитро- и нитрозосоединения, оксимы, азосоединения, различные гетероциклические соединения (акридин, хинолин и другие), алкалоиды и т. п. К полярографически активным группировкам относятся, например,  $\text{>CHO}$ ,  $\text{>C=N-NO}_2$ ,  $\text{-O-O-}$ ,  $\text{-S-S-}$  и многие другие. Отличительная осо-

бенность полярографии органических соединений состоит в том, что напряжение, необходимое для получения полярографических волн, зависит не только от природы восстанавливаемых веществ, но и в очень большой степени от кислотности раствора. Это объясняется тем, что большинство органических веществ восстанавливается с участием ионов водорода:



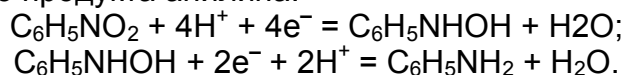
Примеры реакций, протекающих на ртутном капаящем электроде:



Повышение кислотности облегчает восстановление, и в сильноокислых растворах полярографические волны получают обычно при более положительных потенциалах, чем в щелочных растворах. Поэтому для идентификации органических соединений необходимо сравнивать потенциалы полуволн анализируемого раствора и стандартных растворов при одинаковом составе и кислотности. В связи с этим анализ проводят в буферных растворах с достаточно высокой буферной емкостью.

Другая характерная особенность определяется малой растворимостью многих органических соединений в воде. Поэтому нередко полярографируют растворы анализируемых веществ в органических растворителях, например в спирте, ацетоне, уксусной кислоте, диоксане и др. Необходимо иметь в виду, что характер растворителя влияет на высоту полярографической волны и потенциал восстановления.

Для органических соединений процесс полярографического восстановления нередко происходит ступенчато, и полярограмма такого вещества содержит две (или более) полярографических волн. Так, в йодоформе сначала восстанавливается один атом йода, а при более отрицательных потенциалах восстанавливаются уже два атома йода. При полярографировании нитробензола одна волна соответствует образованию фенолгидроксиламина, а вторая волна соответствует образованию конечного продукта анилина:



При полярографировании органических соединений имеет также значение замедленность процесса восстановления и частая необратимость этого процесса. Вследствие этого волны получают очень растянутыми и их труднее измерять,

чем волны неорганических ионов.

Полярографическим методом удобно пользоваться в тех случаях, когда необходимо определить примеси органических веществ в различных материалах или одни органические соединения в присутствии других. Известны, например, методы определения акролеина в техническом глицерине, формальдегида в масляном альдегиде, антрацена и фенантрена в каменноугольной смоле, нитробензола в анилине, пикриновой кислоты в феноле и др. Регулируя pH раствора, можно получить отдельные волны фумаровой и малеиновой кислот и определить их количественно одну в присутствии другой.

Полярография является фармакопейным методом исследования фармацевтических препаратов, например, алкалоидов, витаминов, гликозидов сердечного действия, а также различных примесей в фармацевтических препаратах.

### Модифицированные вольтамперометрические методы

Развитие полярографии в последние годы привело к появлению новых полярографических методик, таких, как импульсная полярография, векторная полярография и других. Во многих из них используется наложение на обычную медленную постояннотокową полярографическую развёртку потенциала переменного напряжения. Наложение переменного напряжения понижает предел обнаружения и улучшает разрешающую способность. Переменнотоквая вольтамперная кривая также является кривой с максимумом.

Существенное увеличение чувствительности даёт инверсионная вольтамперометрия. Идея метода инверсионной полярографии состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртутной капле или тонкой пленке ртути на графитовом электроде или просто на графитовом электроде электролизом с последующим анодным растворением полученной амальгамы.

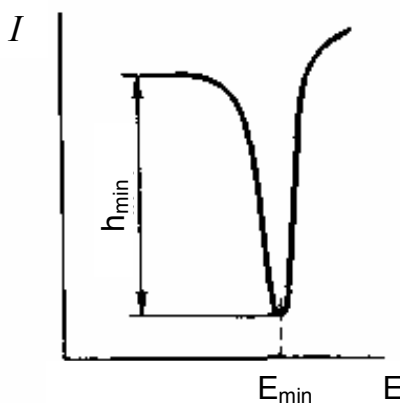


Рис. 2.9. Кривая анодного растворения

Процесс накопления происходит при потенциале, соответствующем предельному току. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика (рис. 2.9), глубина которого  $h$  пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал минимума  $E_{min}$  определяется природой иона. Предел обнаружения в методике инверсионной вольтамперометрии на 2 – 3 порядка (в  $\approx 100 - 1000$  раз) ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках. Чем больше продолжительность накопительного электролиза, тем большее количество металла перейдет из раствора в ртутную каплю и тем больше возрастет чувствительность анализа. Например, при анализе растворов, в которых концентрация определяемого элемента составляет  $10^{-9}$  моль/л,

время электролиза доходит до 1 ч.

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока — объем титранта и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления — восстановления. Необходимо, чтобы реакция, протекающая при амперометрическом титровании, удовлетворяла тем требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрических методах (полнота и скорость протекания реакции). Многие анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и др. титруются солью свинца при потенциале  $-0,4$  В, когда на ртутном каплюющем электроде происходит восстановление иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Окисление ионов ферроцианида  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на вращающемся платиновом электроде при  $0,7 - 1,0$  В используют для амперометрического титрования  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и других катионов. В методиках амперометрического титрования часто применяется осаждение органическими реагентами: 8-оксихинолином, купфероном, диметилглиоксимом и другими реагентами, причём титрование можно проводить как по току восстановления катиона, так и по току органического реагента.

Если в растворе находятся два иона, способных образовывать малорастворимые соединения с титрантом, и их ПР различаются существенно, а электрохимические свойства системы позволяют получать кривую титрования с двумя изломами, то становится возможным амперометрическое титрование каждого компонента в одном растворе без предварительного химического разделения.

Широко используется в амперометрическом титровании реакция образования комплексов различных элементов с трилоном Б. С помощью этой реакции определяют десятки катионов, способных к электрохимическому восстановлению в условиях анализа:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и др. При изменении pH создаются условия для титрования этим методом нескольких катионов и таким образом анализировать смеси катионов без их химического разделения. Так титруют, например, раствор, содержащий висмут и цинк: при pH =  $1,0 - 2,0$  определяют висмут, затем при pH =  $4,7 - 5,0$  — цинк.

При амперометрическом титровании также используют окислительно-восстановительные реакции. Для определения восстановителей в качестве титрантов используют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{I}_2$  и др. Для определения окислителей в качестве титрантов используют  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и др. Практическое применение нашли также некоторые органические реагенты, например, хлорамины как окислители, аскорбиновая кислота как восстановитель.

Если в анализируемом растворе есть два или более окислителя (восстановителя) с существенно отличающимися окислительно-восстановительными потенциалами, возможно последовательное амперометрическое титрование этих компонентов без предварительного химического разделения. При этом возможно титрование, как без изменения потенциала электрода, так и с изменением потенциала при переходе от одного компонента к другому.

### Типы кривых амперометрического титрования

Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию:

- ♦ определяемое вещество,



- ♦ титрант,
- ♦ продукт реакции.

Например, если при титровании серебра йодидом используется процесс восстановления серебра на платиновом вращающемся катоде, кривая титрования имеет вид, изображенный на рис. 2.10. Если в этом титровании используется процесс анодного окисления йодид-иона (титранта), кривая титрования имеет вид, изображенный на рис. 2.11. В первом случае в ходе титрования сила тока уменьшается, так как концентрация серебра в растворе падает в результате образования осадка  $\text{AgI}$ , а после достижения точки эквивалентности остается постоянной. Во втором случае, когда используется анодное окисление йодид-иона, концентрация его после точки эквивалентности увеличивается, поэтому возрастает сила тока. Точка эквивалентности в обоих случаях находится графически как точка пересечения соответствующих прямых.

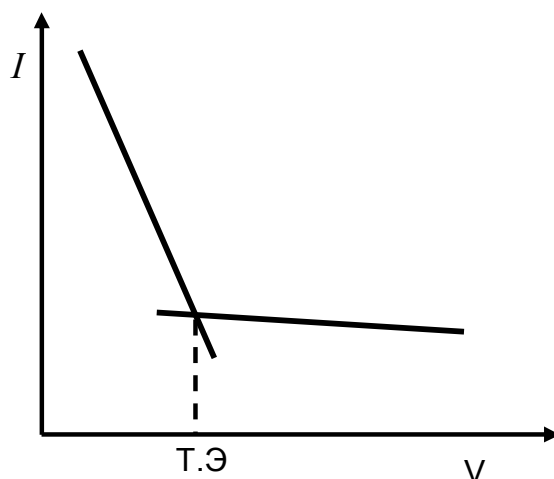


Рис.2.10. Амперометрическое титрование катионов  $\text{Ag}^+$ , которые восстанавливаются на катоде.

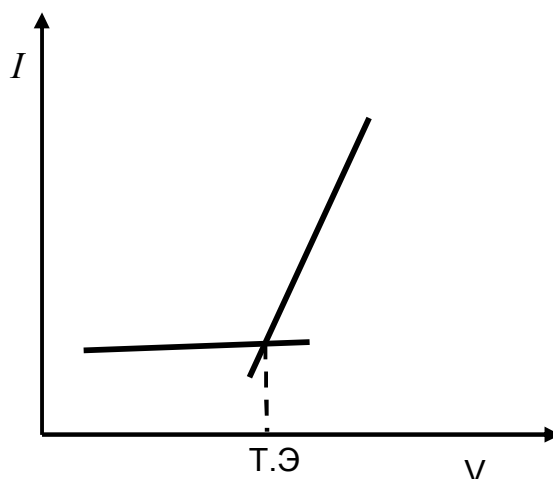


Рис.2.11. Амперометрическое титрование катиона  $\text{Ag}^+$  по окислению на аноде Г.

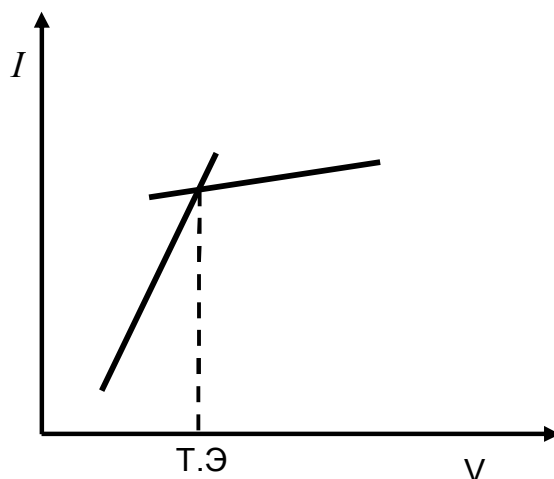
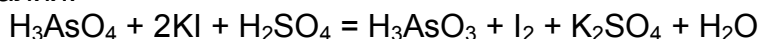


Рис.2.12. Амперометрическое титрование мышьяковой кислоты йодидом калия.

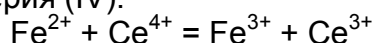
На рис. 2.12 приведена кривая амперометрического титрования по диффузионному току, обусловленному концентрацией образовавшегося продукта реакции титрования. Этот случай реализуется, например, при титровании мышьяковой кислоты йодидом калия:



По мере титрования концентрация свободного йода, выделяющегося как продукт реакции, будет возрастать до точки эквивалентности, после чего останется постоянной.

### Биамперометрическое титрование (титрование с двумя индикаторными электродами)

В последнее время широкое распространение получил метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. Иногда его называют также методом мертвой конечной точки (dead — stop end point). При определениях по этому методу в анализируемый раствор вводят два одинаковых платиновых или иных инертных электрода под небольшим постоянным напряжением (порядка  $10^{-2}$  В) и в ходе титрования отмечают силу тока. До начала титрования сила тока между электродами или очень мала, или вообще не наблюдается, так как в отсутствие окислительно-восстановительной пары при столь малой разности потенциалов электродные процессы не происходят. Введение титранта вызывает появление в анализируемом растворе двух окислительно-восстановительных пар, причем до точки эквивалентности в растворе в заметных количествах будут находиться компоненты пары, образованной титруемым веществом, а после точки эквивалентности компоненты, образованные титрантом. Вид кривой титрования будет определяться, в основном, электрохимической обратимостью этих пар. Если обе окислительно-восстановительные пары обратимы, как, например, в реакции титрования железа (II) солью церия (IV):



Кривая титрования имеет вид, изображенный на рис. 2.13, а. Добавление первых же порций соли  $\text{Ce}^{4+}$  вызовет образование в растворе окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , и в цепи появится ток, так как восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  на катоде и окисление  $\text{Fe}^{2+}$  на аноде вследствие высокой обратимости системы происходит при минимальной разности потенциалов. Сила тока будет возрастать, пока не прореагирует примерно половина  $\text{Fe}^{2+}$ . Продолжение титрования сопровождается уменьшением силы тока. В точке эквивалентности ток упадет почти до нуля.

После точки эквивалентности на катоде будет восстанавливаться  $\text{Ce}^{4+}$ , а на аноде окисляться  $\text{Ce}^{3+}$  и в цепи снова появится ток.

Если система, образуемая определяемым веществом, обратима, а титрант необратимо присоединяет (отдаёт) электроны, как, например, при титровании  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом калия, кривая титрования до точки эквивалентности не будет отличаться от кривой на рис. 2.13 *а*, так как в обоих случаях сила тока в системе до точки эквивалентности контролируется электрохимически обратимой системой. Однако после точки эквивалентности возрастания силы тока не произойдет, так как при этой разности потенциалов  $\text{Mn}^{2+}$  на аноде окисляться не будет.

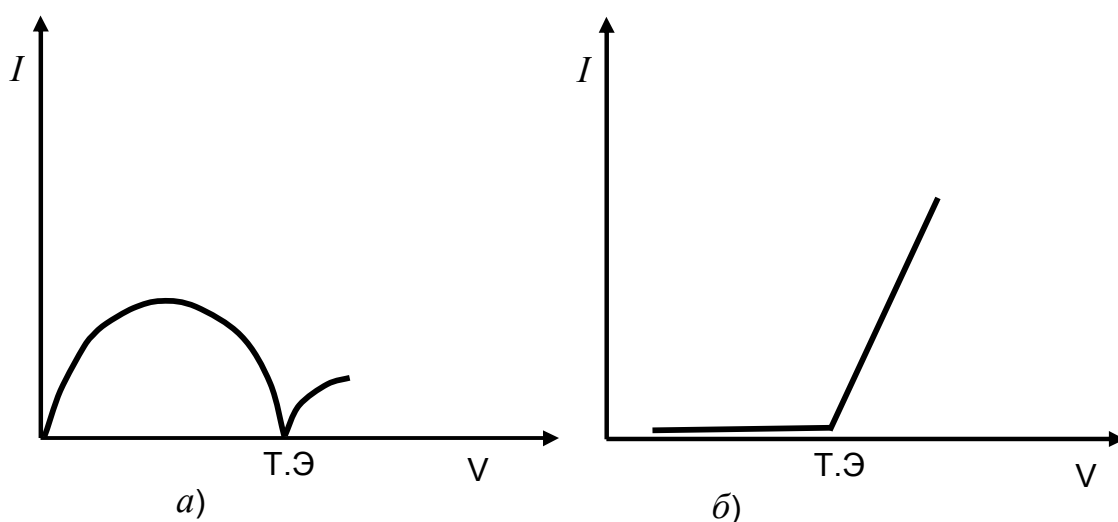


Рис.2.13. Кривые амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами:

*а)* – обе пары обратимы; *б)* необратимая система титруется обратимой системой

Если титруется электрохимически необратимая система, а титрант обратимо присоединяет (отдаёт) электроны, то до точки эквивалентности тока не будет, а после точки эквивалентности ток резко возрастает (рис. 2.13 *б*). Такой вид имеет кривая титрования, например, перманганата калия раствором соли Мора, тиосульфата натрия раствором йода.

Метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами достаточно точен и чувствителен: он пригоден для анализа растворов с концентрацией определяемого вещества  $10^{-5}$  моль/л и менее. В аппаратурном отношении он проще, чем метод с одним индикаторным электродом. При титровании по этому методу часто отпадает необходимость в построении кривой титрования, так как точка эквивалентности может быть определена по резкому прекращению или появлению тока. В фармакопейном анализе амперометрическое титрование целесообразно применять в нитритометрии, йодометрии, при определении воды полу-микрометодом (по К.Фишеру) и т.п. Для конкретных анализов выбирают параметры, необходимые для корректного воспроизведения методики, например: типы электродов; величину задаваемого потенциала; массу навески препарата; концентрацию титранта; температуру и т.д.

### Лекция 3

*Кондуктометрический анализ. Теоретические основы метода. Аппаратура. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование. Типы кривых кондуктометрического титрования. Высокочастотное титрование. Использование метода в анализе. Понятия об электрогравиметрических методах анализа.*

#### Кондуктометрический анализ. Теоретические основы метода.

**КОНДУКТОМЕТРИЯ** (от англ. conductivity - электропроводность и греч. metreo - измеряю), совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электрической проводимости (электропроводности) жидких электролитов. Кондуктометрические методы анализа базируются на зависимости между составом раствора и электропроводностью раствора. Эти методы относительно просты, не требуют применения дорогих приборов. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность проведения автоматического и дистанционного анализа. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1 – 2%, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2 %.

**Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.** В системе СИ единицей электрической проводимости является Сименс (См) – это электропроводность проводника сопротивлением 1 Ом. Электрическую проводимость растворов характеризуют:

- ♦ удельной электрической проводимостью,
- ♦ эквивалентной электрической проводимостью.

**Удельная электропроводность  $\kappa$**  (греческая буква «каппа») – это электрическая проводимость 1 м<sup>3</sup> раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м<sup>2</sup> каждый при расстоянии между ними 1 м. Более удобной единицей объёма для практического использования в лаборатории является кубический сантиметр (см<sup>3</sup>). Тогда удельная электропроводность – это электрическая проводимость 1 см<sup>3</sup> раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см<sup>2</sup> каждый при расстоянии между ними 1 см. Удельная электропроводность будет измеряться в См/см. В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растёт, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. Для аналитических измерений обычно используют разбавленные и умеренно концентрированные растворы.

**Эквивалентная электропроводность  $\lambda$**  (греческая буква «лямбда») – это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Её единицей измерения является См·см<sup>2</sup>/ моль экв.

Удельная и эквивалентная электропроводность взаимосвязаны таким соотношением

$$\lambda = 1000 \kappa / c(\frac{1}{2} X)$$

где:  $c(\frac{1}{2} X)$  — молярная концентрация эквивалента, моль/л.

В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растёт с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость  $\lambda_{\infty}$  может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty(+)} + \lambda_{\infty(-)}$$

где:  $\lambda_{\infty(+)}$  – предельная эквивалентная электрическая проводимость, или предельная подвижность катиона;

$\lambda_{\infty(-)}$  – предельная эквивалентная электрическая проводимость, или предельная подвижность аниона.

Это уравнение является математическим выражением закона о независимом движении ионов. Этот закон установлен Ф. Кольраушем в 1879 году ещё до создания теории электролитической диссоциации.

Числовые значения подвижностей ионов в водном растворе при комнатной температуре находятся в пределах 30 – 70 См·см<sup>2</sup>/(моль экв) и лишь для ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>–</sup> они существенно превышают эти значения:

$$\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 350 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / (\text{моль экв});$$

$$\lambda_{\infty}(\text{OH}^-) = 199 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / (\text{моль экв});$$

Электрическая проводимость неводных растворов имеет ряд особенностей. Существенное влияние на электрическую проводимость оказывает диэлектрическая проницаемость растворителя. Одним из наиболее широко применяемых неводных растворителей в аналитической химии является диоксан, имеющий низкую диэлектрическую проницаемость (~ 2) и смешивающийся с водой в любых отношениях.

**Электролиты в поле тока высокой частоты.** Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации. Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра — в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной, или деформационной, поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают также ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора, что открывает новую возможность исследования свойств раствора при титровании.

Полная проводимость цепей ( $\lambda$ ), имеющих ёмкость или индуктивность, как известно из электротехники, состоит из активной  $\lambda_{\text{акт}}$  и реактивной  $\lambda_{\text{реакт}}$  составляющих. Таким образом, за изменением в составе раствора, например, при титровании можно следить по изменению проводимости и ёмкости или по изменению проводимости и индуктивности.

## Аппаратура

Промышленность выпускает комплектные приборы для определения электрической проводимости растворов — мосты переменного тока и кондуктометры. Некоторые из них, например кондуктометр «Импульс» К Л 1-2, имеют цифровой отсчёт показаний в единицах удельной электрической проводимости.

Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны. В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жёстко закреплёнными в них электродами (рис. 3.1, а). В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейками этого типа часто используют так называемые погружные электроды (рис. 3.1, б), позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды. При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и др. Для измерения и растворов с высокой концентрацией электролита (10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> М) применяют платинированные электроды с развитой поверхностью.

Экспериментально измеряемая величина сопротивления раствора зависит не только от размера электродов и расстояния между ними, но и от их формы и

взаимного расположения, объёма раствора и других факторов. Эти факторы не всегда поддаются точному учёту, так как токопроводящим является не только тот объём раствора, который заключён между электродами.

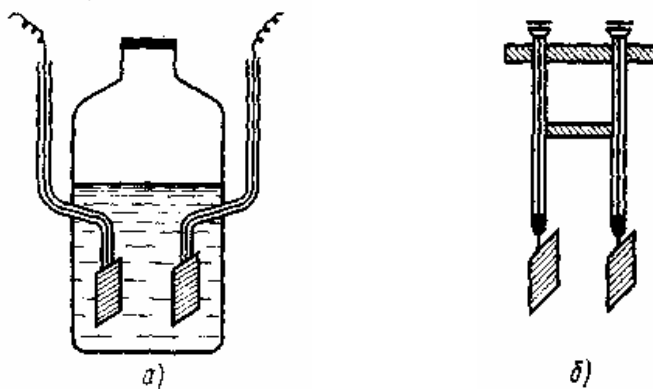


Рис. 3.1. Ячейки для кондуктометрических измерений  
*a* – ячейка с жёстко закреплёнными электродами; *б* – погружные электроды

## ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что электрическая проводимость растёт с увеличением концентрации электролита. В прямой кондуктометрии непосредственно определяют концентрацию электролита по  $\kappa$  раствора электролита (если между этими величинами имеется линейная зависимость). Метод применяют чаще всего для анализа разбавленных растворов. В случае концентрированных растворов необходимо строить градуировочные графики. Определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации других электролитов постоянны. Солемеры и другие кондуктометрические устройства применяют метод прямой кондуктометрии. Они применяются для определения различных солей в минеральной, речной и морской водах, в физиологических жидкостях. Прямую кондуктометрию применяют при контроле регенерации ионитов, контроле очистки воды, контроле промывки осадков, при оценке качества вин, соков и других напитков, при контроле чистоты органических растворителей, газов, твёрдых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т.д.

## КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрическое титрование основано на изменении электропроводности раствора в процессе титрования, когда изменяются концентрации ионов различной подвижности. Кондуктометрическое титрование проводят в водных растворах, водно-органических растворах, а также в неводных средах. Кривые титрования, представляющие собой зависимость электропроводности  $L$  от объёма прибавленного реагента (титранта), имеют излом в точке эквивалентности. При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Практически в этом методе могут быть использованы те химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

### Типы кривых кондуктометрического титрования.

Кривые кондуктометрического титрования, как правило, имеют вид прямых линий

с изломом, который соответствует объёму титранта в точке эквивалентности. Типичный вид кривых кондуктометрического титрования приведен на рисунке 3.2.

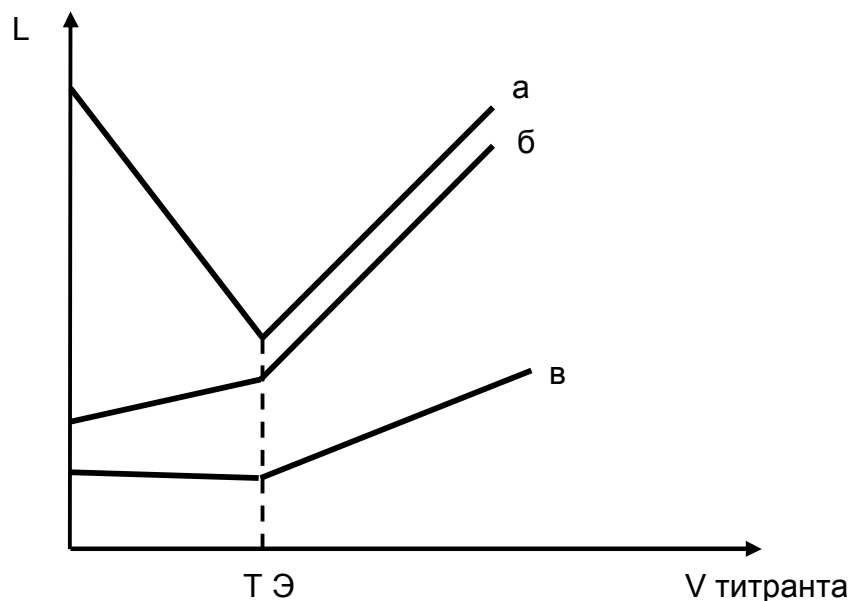


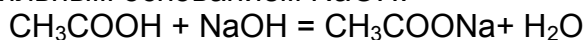
Рис. 3.2. Кривые кондуктометрического титрования:  
а) титрование соляной кислоты раствором NaOH;  
б) титрование уксусной кислоты раствором NaOH;  
в) титрование NaCl раствором AgNO<sub>3</sub>

### Реакции кислотно-основного взаимодействия

При титровании сильной кислоты (например, HCl) сильным основанием (например, раствором NaOH) до точки эквивалентности в растворе находятся ионы водорода H<sup>+</sup>, ионы хлора Cl<sup>-</sup>, а также ионы Na<sup>+</sup>. В процессе титрования концентрация ионов Cl<sup>-</sup> не изменяется, концентрация ионов H<sup>+</sup> уменьшается, а концентрация ионов Na<sup>+</sup> увеличивается (фактически ионы H<sup>+</sup> в растворе заменяются ионами Na<sup>+</sup>). Известно, что подвижность ионов натрия  $\lambda_0 = 50,11 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ , а подвижность ионов H<sup>+</sup> значительно больше:  $\lambda_0 = 349,8 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ , то до точки эквивалентности электропроводность сильно уменьшается. В точке эквивалентности электропроводность будет минимальной. Дальнейшее избыточное прибавление титранта NaOH увеличивает концентрацию ионов Na<sup>+</sup>, кроме того, в растворе появляются «чемпионы подвижности» ионы OH<sup>-</sup>, поэтому электропроводность резко возрастает (кривая а титрования на рис. 3.2)

Точка эквивалентности в кондуктометрическом титровании обычно находится путём графического построения. Экспериментальные значения электрической проводимости раствора в непосредственной близости от точки эквивалентности особого значения не имеют. Для построения используются области недотитрованных и перетитрованных растворов.

На рис. 3.2 б показано изменение электропроводности при титровании слабой кислоты CH<sub>3</sub>COOH сильным основанием NaOH:



Концентрация анионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> в ходе титрования возрастает, а после точки эквивалентности остаётся практически неизменной. Концентрация ионов H<sup>+</sup> падает, а концентрация ионов Na<sup>+</sup> возрастает. Поэтому до точки эквивалентности электропроводность несколько возрастает. При этом происходит увеличение концентрации ионов Na<sup>+</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, а концентрация ионов H<sup>+</sup> в растворе слабой ки-

слоты и её соли, получившейся при титровании, невелика и уменьшение  $[H^+]$  в ходе титрования не вызывает столь резкого падения электрической проводимости, какое наблюдалось при титровании сильной кислоты.

### Реакции образования осадков

Вид кривой кондуктометрического титрования в случае образования осадков зависит от концентрации и подвижности ионов и растворимости образующегося соединения. Чем меньше ПР продукта реакции, тем резче выражен излом кривой титрования в точке эквивалентности. Результаты анализа бывают вполне удовлетворительными, если у бинарного нерастворимого соединения  $ПР \leq 10^{-5}$ . У более растворимых соединений кривая титрования плавно закругляется. Введение в анализируемый водный раствор органического растворителя понижает растворимость, поэтому излом на кривой титрования становится более резким.

Влияние подвижности ионов проявляется в наклоне кривой титрования до точки эквивалентности. Если подвижность осаждаемых ионов больше подвижности ионов осадителя, проводимость раствора до точки эквивалентности будет понижаться, при равенстве подвижностей проводимость меняться не будет, а если подвижность ионов осадителя будет больше подвижности осаждаемых ионов, электрическая проводимость до точки эквивалентности будет возрастать. После точки эквивалентности проводимость во всех случаях будет расти, так как увеличивается концентрация ионов в растворе. Например, титрование растворимой соли  $NaCl$  рабочим раствором  $AgNO_3$ . До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора будет несколько падать, так как вместо  $NaCl$  в растворе появится эквивалентное количество  $NaNO_3$ , т. е. в растворе появятся анионы с меньшей величиной подвижности ( $NO_3^-$  вместо  $Cl^-$ ). Первая же капля раствора  $AgNO_3$  после точки эквивалентности вызовет увеличение электрической проводимости благодаря возрастанию концентрации электролита в растворе.

### ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Высокочастотное титрование во многом отличается от обычной низкочастотной кондуктометрии. Измерения проводят с применением ёмкостных ячеек (рис. 3.3 а) или индуктивных ячеек (рис. 3.3 б), представляющих собой сосуды из диэлектрика, которые соответственно имеют с внешней стороны не менее двух металлических электродов или помещены в магнитное поле катушки индуктивности

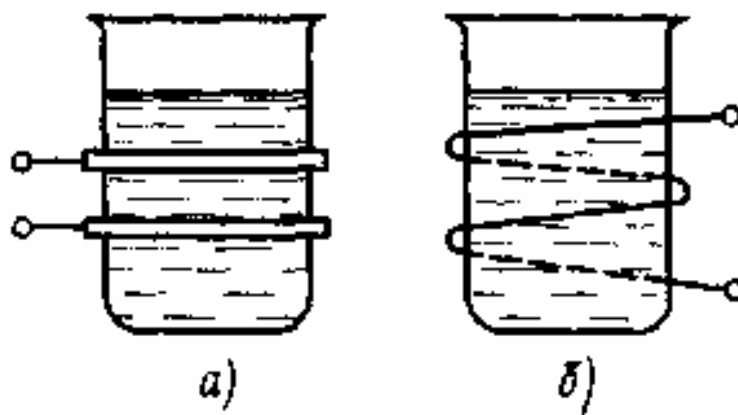


Рис. 3.3. Ячейки для высокочастотного титрования:

а) ёмкостная ячейка (С-ячейка);

б) индуктивная ячейка (L-ячейка).

Электроды С-ячейки или катушка индуктивности соединяются с высокочастотным генератором. Электропроводность электролита при токе высокой частоты обусловлена не только реальным перемещением зарядов, но в большей мере по-



терями электрической энергии в ёмкостной ячейке или индуктивной ячейке. Индуктивные ячейки используют обычно для измерения сравнительно высокой электропроводности, а ёмкостные ячейки – для измерения низкой электропроводности. Методы высокочастотного титрования уступают контактным методам по точности, но превосходят их по чувствительности. Из-за отсутствия взаимодействия материала электрода с исследуемым раствором эти методы позволяют проводить измерения электропроводности в агрессивных средах, а также в замкнутых объемах, например в стеклянных ампулах.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ

Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды и т. д. Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектрометаллургии и т. д.

Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.

Простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования полученных данных в автоматизированных схемах контроля и управления и другие достоинства метода электрической проводимости вызывают большой интерес к этому методу и в настоящее время. Однако прямые кондуктометрические измерения весьма чувствительны к влиянию примесей, особенно примесей кислотно-основного характера в связи с резким различием подвижностей ионов  $H^+$  и  $OH^-$  по сравнению с подвижностями других ионов.

Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты в водном растворе ( $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до  $10^{-4}$  моль/л). Так же титруются сильные основания ( $NaOH$ ,  $KOH$  и др.) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Слабые основания могут титроваться сильными и слабыми кислотами. Легко титруются, например, этаноламины растворами уксусной кислоты. Практическое значение имеет кондуктометрическое титрование солей аммония и других слабых оснований растворами щелочей и титрование солей слабых кислот (ацетатов, фенолятов и др.) сильными кислотами. Аминокислоты (глицин, аланин, валин и др.) титруются сильными основаниями.

Кондуктометрическими методами могут быть оттитрованы смеси слабых кислот, смеси слабых оснований, а также смеси кислот или оснований с солями слабых кислот или слабых оснований.

Особенно широкие возможности титрования различных электролитов и их смесей открывает применение органических и водно-органических растворителей: водно-диоксанового, водно-ацетонового, водно-спиртовых, ледяной уксусной кислоты и др. Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА применяется для определения  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и других катионов. Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, как, например,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и некоторые другие, титруются в нейтральном или слабокислом растворе. Некоторые смеси катионов могут быть проанализированы прямым кондуктометрическим титрованием без предварительного химического разделения. Например, ионы  $Fe^{3+}$  могут быть определены в присутствии  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и других катионов. В методе высокочастотного титрования может быть ис-

пользована практически любая химическая реакция в водном или неводном растворах, например, реакция кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д. Концентрационная область титрования слабых кислот и оснований высокочастотным методом остаётся примерно такой же, как и в обычном кондуктометрическом титровании.

Широкие возможности для развития новых методов анализа открывает использование неводных растворителей. Высокочастотное титрование проводят в ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде, смесях диоксан — вода, ацетон — вода и других смешанных растворителях. В ледяной уксусной кислоте титруют также алкалоиды, антибиотики и другие продукты фармацевтической промышленности.

Методы высокочастотного титрования применяются для кислотно-основных титрований на фоне дифференцирующих растворителей ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ацетон, диоксан и др.), для экспресс-анализа органических соединений, воздуха и промышленных газов, анализа химических реактивов, для контроля качества лекарственных средств в запаянных ампулах и т. п.

### Понятия об электрогравиметрических методах анализа

Электрогравиметрический анализ основан на электролитическом выделении металлов и взвешивании выделенного на электроде осадка металлов. Осадки металлов в электрогравиметрическом анализе должны отвечать таким требованиям:

- ♦ 1. Практическая нерастворимость осадка хорошо выполняется в электроанализе, так как большинство металлов не растворяется в воде.
- ♦ 2. Чистота осадка, соответствие состава осадка определённой формуле.
- ♦ 3. Для электролитического разделения металлов необходимо определённая величина напряжения, при котором осаждаются одни металлы и не выделяются другие.
- ♦ 4. Основным химическим условием является присутствие определённых “буферных” ионов, чаще всего ионов водорода, а также ионов  $\text{NO}_3^-$ .
- ♦ 5. Необходимость получения осадка в определённой агрегатной форме, удобной для работы. При электролизе это требование обычно соблюдается хорошо. Осадок при определённых физико-химических условиях получается в форме плотного слоя на электроде, а промывание занимает очень мало времени.

Электроанализ применяют главным образом для очень точного определения некоторых металлов: меди, никеля, цинка, кадмия, а также свинца путем осаждения последнего на аноде в виде  $\text{PbO}_2$ .

Большое значение для разделения ряда элементов имеет электролитическое осаждение на ртутном катоде, причем осаждение облегчается образованием амальгам. Так, для определения примеси алюминия в железных сплавах, железо и многие другие металлы осаждают из сернокислого раствора на ртутном катоде, причем алюминий остаётся в растворе. Применяют также анодное растворение металлов. Например, для определения неметаллических включений в сталях и различных цветных сплавах поступают следующим образом: образец металла опускают в раствор соответствующего электролита и включают ток, причём исследуемый металл является анодом. Во время электролиза металл переходит в раствор, а неметаллические примеси остаются в виде осадка. Этот метод имеет большое значение для фазового анализа металлов.

## Лекция 4

*Классификация оптических методов анализа. Методы, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения: колориметрия и фотоколориметрия. Сущность, применения в анализе.*

Методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного или пропущенного суспензией вещества (нефелометрия, турбидиметрия). Сущность методов, примеры применения.

*Фотометрические методы анализа. Способы определения содержания вещества в растворе. Примеры применения фотометрии в анализе.*

*Рефрактометрия и поляриметрия. Способы определения концентрации в этих методах. Примеры использования в анализе химических соединений, клинических анализах.*

## ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы анализа, основанные на измерении уменьшения интенсивности потока электромагнитного излучения, составляют группу абсорбционных спектроскопических методов.

Поглощая электромагнитные излучения, молекулы и атомы вещества переходят в энергетически возбуждённое состояние. Поглощенная атомами или молекулами избыточная энергия расходуется на повышение их колебательной, вращательной или поступательной энергии, а в некоторых случаях выделяется вторичное излучение или проходят фотохимические процессы.

Известно много различных видов электромагнитных излучений:

- ◆  $\gamma$ -лучи,
- ◆ рентгеновское излучение,
- ◆ ультрафиолетовое излучение,
- ◆ видимое излучение,
- ◆ инфракрасное излучение,
- ◆ микроволновое излучение и
- ◆ радиочастотное излучение.

В спектрофотометрии и колориметрии используют избирательное поглощение молекулами вещества, полученного в результате предварительно проведенной химической реакции с определяемым компонентом (иногда без предварительного проведения реакции, например при определении веществ по собственному поглощению). Молекула поглощающего вещества при поглощении энергии переходит из основного в возбуждённое состояние, т. е. из состояния с минимальной энергией в состояние с большей энергией. В возбуждённом состоянии молекулы или атомы, как правило, находятся короткое время ( $10^{-9} - 10^{-8}$  с); затем электроны самопроизвольно (спонтанно) переходят на более низкий энергетический уровень или на уровень основного состояния. Этот процесс сопровождается выделением энергии в виде тепла или электромагнитного излучения, или одновременно и того, и другого. Вызванные поглощением квантов электронные переходы характеризуются строго определёнными полосами поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул.

Необходимо отметить, что поглощение квантов электромагнитного излучения происходит только в том случае, если энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий между квантованными энергетическими уровнями в возбуждённом и основном состояниях поглощающей молекулы.

Длину волны электромагнитного излучения измеряют в микрометрах или микронах ( $1 \text{ мкм} = 1 \text{ мк} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ), нанометрах или миллимикронах ( $1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 10 \text{ А} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ).

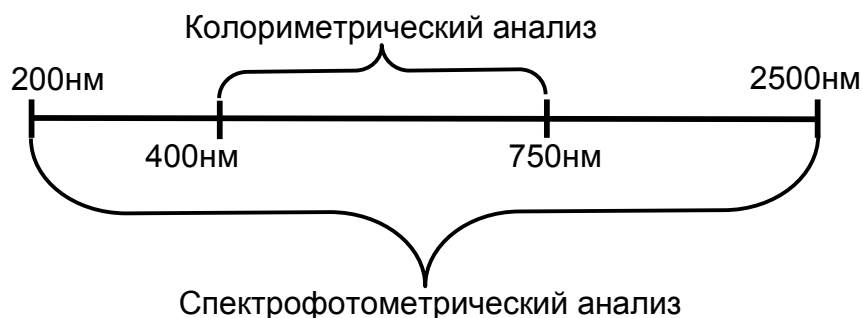


Рис. 4.1. Области спектра, используемые в фотометрическом анализе

Длины волн электромагнитных излучений часто характеризуют также волновым числом  $\bar{\nu}$

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

Волновое число измеряют в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). Волновое число, а также частота пропорциональны энергии, чем больше энергия, тем больше волновое число и частота. Длина волны, наоборот, обратно пропорциональна энергии, чем меньше энергия, тем больше длина волны.

В зависимости от типа поглощаемого излучения и способа преобразования избыточной энергии веществом различают следующие абсорбционные методы анализа:

- ✓ 1. Молекулярный абсорбционный анализ основан на поглощении электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области спектра. Электромагнитное излучение поглощают молекулы или сложные ионы. К этой группе методов относят колориметрию, спектрофотометрию и инфракрасную спектроскопию (ИК-спектроскопию).
- ✓ 2. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа основаны на измерении рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.
- ✓ 3. Люминесцентный (флуориметрический) анализ основан на измерении излучения (интенсивности или суммы света), возникающего в результате выделения избыточной энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.
- ✓ 4. Атомно-абсорбционный анализ основан на поглощении световой энергии атомами определяемого вещества.

Между этими методами имеются существенные различия, однако, их часто объединяют в одну группу.

В дальнейшем под фотометрическими методами анализа будем подразумевать только колориметрический и спектрофотометрический методы анализа (рис 4.1).

## **МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕРЕНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВОМ СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ:**

### **колориметрия и фотоколориметрия.**

#### **Сущность, применения в анализе.**

Фотометрические методы разработаны для определения практически всех химических элементов. Если поглощение светового излучения фиксируют визуально (функции регистрирующего устройства выполняют глаза человека), то такие методы анализа объединяют в одну группу под названием «колориметрия». Если поглощение светового излучения фиксируют при помощи светочувствительного устройства, например, фотоэлемента, фотодиода, фоторезистора, то это – фото-

колориметрические (фотоэлектроколориметрические) методы.

Если определяемое вещество достаточно поглощает электромагнитное излучение, то измеряют интенсивность поглощения электромагнитного излучения раствором определяемого химического соединения.

Чаще всего фотометрическое определение состоит из двух частей. Сначала превращают определяемый компонент в такое химическое соединение, которое поглощает электромагнитное излучение в ультрафиолетовой или видимой области части спектра. Затем измеряют интенсивность поглощения электромагнитного излучения раствором полученного химического соединения.

Методы, измеряющие интенсивность поглощения электромагнитного излучения раствором определяемого вещества или продукта превращения определяемого компонента, называют прямыми методами.

Однако не для всех ионов разработаны реакции получения соединений, растворы которых поглощают электромагнитное излучение в ультрафиолетовой, видимой или ближней инфракрасной области спектра. В таких случаях применяют так называемые косвенные методы. В косвенных фотометрических методах возможны такие варианты:

- а) выбирают реагент, который поглощает излучение и может реагировать с определяемым компонентом, а продукты такого взаимодействия не поглощают излучение в выбранной области спектра излучения; количество определяемого компонента вычисляют по разности интенсивности поглощения раствора реагента до прибавления и после прибавления анализируемого раствора;
- б) определяемый компонент превращают в нерастворимое соединение, полученный осадок отделяют, переводят в раствор и один из компонентов полученного раствора определяют фотометрическим методом.

Наилучшими являются прямые методы. Косвенные методы используют только в том случае, когда отсутствуют прямые методы.

Как было отмечено выше, фотометрические методы определения анионов менее разработаны, чем методы определения катионов. На многие анионы нет цветных реакций. Поэтому в фотометрическом анализе для определения анионов применяют реакции разрушения окрашенных соединений.

#### СВОЙСТВА И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Электронными называют спектры, возникающие в результате поглощения (испускания) веществом квантов электромагнитного излучения, соответствующих части ультрафиолетовой, видимой и части инфракрасной областей спектра. Резкой границы между величинами квантов света для области электронных спектров нет, однако традиционно к электронным спектрам относят область с длинами волн в интервале  $2 \cdot 10^2$ —  $10^3$  нм.

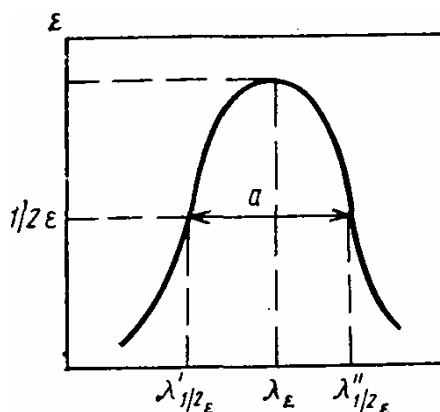


Рис. 4,2. Общий вид простого спектра поглощения и схема расчета полуширины полосы поглощения

В большинстве случаев различные окрашенные соединения, анализируе-

мые фотометрическим методом, характеризуются довольно широкой полосой поглощения. Спектром поглощения соединения, поглощающего электромагнитное излучение, называют более или менее сложную кривую зависимости оптической плотности  $A$  или молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon$  от длины волны  $\lambda$  или частоты  $\nu$ . Таким образом, спектр поглощения выражают в виде кривой  $A = f(\lambda)$ , указывая толщину слоя и концентрации истинную или формальную (рис. 4,2). В фотометрическом анализе имеет значение ширина полосы поглощения. Очевидно, что чем шире полоса, тем труднее анализировать смесь нескольких соединений. Ширину полосы поглощения установить практически трудно, так как по обе стороны от  $\lambda_{\text{макс}}$  интенсивность поглощения лишь асимптотически приближается к нулю. Поэтому пользуются характеристикой полуширины полосы поглощения. Другим важным свойством спектров является интенсивность поглощения (испускания).

В фотометрическом анализе применяют вещества практически всех известных классов, которые способны поглощать электромагнитное излучение. Основные требования анализа – это достаточная интенсивность окраски, обеспечивающая надежное определение микрокомпонентов, т.е. низкий предел обнаружения вещества и контрастность реакции. Последнее свойство определяется разностью положения полос поглощения исходных веществ и продуктов реакции. Удовлетворительным для фотометрического определения является тот реагент, для которого эта разница равна приблизительно 100 нм. Например, ализарин при pH = 5 находится в растворе в нейтральной форме с  $\lambda_{\text{макс}} = 430$  нм. В этих же условиях алюминиевый комплекс ализарина имеет полосу поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм.

#### ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ (ЗАКОН БУГЕРА)

Для количественного определения вещества фотометрическим методом после переведения определяемого компонента в соединение, поглощающее электромагнитные излучения, необходимо количественно определить поглощение (абсорбцию) электромагнитного излучения полученным раствором (газом или твердыми прозрачными веществами).

Поглощение излучения раствором соединения при условии, что с изменением концентрации состав и структура этого соединения не меняются, подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера: "Поглощение излучения раствором соединения прямо пропорционально концентрации растворённого вещества и толщине поглощающего слоя". Математически этот закон можно выразить таким уравнением:

$$A = k \cdot c \cdot l,$$

где:  $A$  – оптическая плотность  $A = \lg \frac{I_0}{I}$ ;

$I_0$  – интенсивность падающего излучения;

$I$  – интенсивность излучения, прошедшего через раствор;

$c$  – концентрация растворённого вещества;

$l$  – толщина поглощающего слоя раствора;

$k$  – коэффициент пропорциональности, который зависит только от свойств поглощающего вещества.

Если толщина слоя выражена в сантиметрах, а концентрация в моль/л, то коэффициент пропорциональности  $k$  называется «молярный коэффициент поглощения» и обозначается буквой  $\varepsilon$ . Тогда:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Как видно из этого уравнения молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  численно равен оптической плотности раствора с молярной концентрацией 1 моль/л при толщине слоя поглощающего раствора 1 см.

Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  характеризует внутренние свойства вещества и не зависит от объёма раствора, толщины слоя и интенсивности освещения. Поэтому величина  $\varepsilon$  является наиболее важной, общепризнанной и объек-

тивной характеристикой возможной чувствительности фотометрического определения. Значения  $\epsilon$  в области максимума для различных поглощающих свет соединений сильно различаются, могут иметь значение от 10 до  $10^5$ . Так, например, полосы поглощения “простых” ионов меди, никеля в видимой части спектра характеризуются низкими значениями  $\epsilon$  порядка 10—100. Окрашенные аммиакаты, пероксидные и другие комплексные ионы имеют значения  $\epsilon \sim 10^2 - 10^3$ . Многие комплексные соединения с органическими реактивами (ализаринаты, дитизонаты) имеют очень высокие значения  $\epsilon$  – порядка  $10^4 - 10^5$ .

Для смесей нескольких поглощающих свет соединений, если они не взаимодействуют друг с другом, соблюдается аддитивность оптической плотности:

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

или

$$A_{\text{общ}} = (\epsilon_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 + \epsilon_3 \cdot c_3 + \dots + \epsilon_n \cdot c_n) \cdot l.$$

Эту закономерность применяют для расчетов в фотометрическом анализе смеси некоторых поглощающих свет соединений, если они отличаются по спектрам поглощения. Измерив оптическую плотность смеси при нескольких длинах волн, можно составить систему уравнений и решить их по отношению к концентрациям  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ .

Зависимость оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от длины волны выражается более или менее сложной кривой. Для этой кривой принято название – спектр поглощения. Если на оси абсцисс записывается длина волны (или частота), то кривую всегда называют “спектр”.

Закон Бугера выведен для монохроматического излучения. Если же при измерении оптической плотности пользуются светофильтром с достаточно широкой областью пропускания света, то наблюдается отклонение от прямой пропорциональности между оптической плотностью и концентрацией вещества. Кроме того, закон Бугера справедлив только в том случае, если с изменением концентрации вещества оно не претерпевает никаких химических изменений: не происходит ассоциация молекул при высокой концентрации вещества, а также вещество не диссоциирует на ионы. Таким образом, причины отклонения от закона Бугера могут быть физическими и химическими.

**Физические причины отклонения от закона Бугера.** Закон Бугера справедлив для разбавленных растворов, для концентраций веществ меньше 0,01 моль/л. При больших концентрациях частицы, поглощающие свет, настолько близко расположены друг к другу, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц, что приводит к изменению способности частиц поглощать свет данной длины волны. В этом случае наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости между поглощением электромагнитного излучения и концентрацией растворённого вещества.

**Химические причины отклонения от закона Бугера.** Кажущиеся отклонения от закона Бугера связаны с такими факторами:

- ❖ с диссоциацией и ассоциацией химических соединений,
- ❖ с влиянием других веществ, присутствующих в растворе,
- ❖ с образованием гидроксокомплексов, гидроксидов,
- ❖ с взаимодействием с растворителем;
- ❖ с образованием кислых солей,
- ❖ с изменением состава комплексных соединений в связи со ступенчатым характером их образования и др.

Наиболее ярким примером может быть поведение ионов бихромата калия в растворе:



Спектры поглощения ионов бихромата и хромата сильно различаются, поэтому погрешности определения могут достигать больших значений. Для устранения по-

грешности определение хрома необходимо проводить либо в сильно кислом растворе (определение  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), либо в достаточно щелочном растворе (определение  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). В обоих случаях наблюдается прямая зависимость между оптической плотностью и концентрацией хрома в растворе.

### МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ

В любом методе интенсивность поглощения электромагнитного излучения измеряют, определяя ослабление интенсивности этого излучения после прохождения через исследуемый раствор. Для этого обычно сравнивают два потока электромагнитного излучения: один, проходящий через исследуемый раствор, а другой – проходящий через раствор сравнения или через растворитель.

Если соединение определяемого компонента поглощает электромагнитные излучения в видимой области спектра, то два световых потока можно сравнивать визуально (именно с этого и началось развитие фотометрических методов анализа) или посредством фотоэлектрических приборов.

Если наблюдение проводят визуально, то для двух световых потоков можно отметить лишь наличие разницы в окраске или одинаковость окраски, но оценить степень различия её с достаточной точностью практически невозможно. Поэтому при всех визуальных методах оба световых потока должны быть одинаковыми. Два световых потока для разных растворов можно сделать одинаковыми тремя путями:

- ❖ изменяя концентрацию раствора (методы шкалы, разбавления и колориметрического титрования—метод дублирования);
- ❖ изменяя толщину слоя (применение колориметров);
- ❖ изменяя интенсивность светового потока.

Визуальные методы применяют для контроля в фармацевтических препаратах допустимого содержания некоторых примесей, например, железа(III).

В современных методах применяют фотоэлементы – фотоэлектрические детекторы. Главным преимуществом фотоэлектрических методов является облегчение условий работы аналитика. Особое значение это обстоятельство имеет при массовых анализах, для чего фотометрические методы нашли широкое применение. Кроме того, применение фотоэлементов даёт возможность автоматизировать контроль производства. Кроме того, фотоэлектрические методы позволяют измерять оптическую плотность растворов в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Общий принцип всех систем фотоэлектрических колориметров заключается в том, что поток электромагнитного излучения, прошедший через кювету с раствором или растворителем (раствором сравнения), попадает на фотоэлемент, который превращает энергию излучения в электрическую энергию. Согласно законам фотоэффекта, сила возникающего фототока прямо пропорциональна интенсивности электромагнитного излучения, падающего на фотоэлемент. В связи с этим отношение интенсивностей потоков электромагнитных излучений в математическом выражении закона Бугера может быть заменено отношением фототоков. Перед тем, как приступить к работе на фотометре, фотоколориметре или спектрофотометре необходимо детально изучить инструкцию, прилагаемую к прибору. Измерения на приборах проводят спустя 15—20 мин после включения. В течение этого времени устанавливается режим накала лампы осветителя.

Чистота кювет имеет большое значение, поэтому после работы они должны быть тщательно вымыты. При работе брать кюветы необходимо за стенки, через которые не проходит поток электромагнитного излучения.

Оптическую плотность стандартного и исследуемого растворов всегда измеряют по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве такого раствора используют растворитель, но лучше брать раствор исследуемого объекта такой же концентрации, но без реактива, который применяют для получения поглощающего поток электромагнитного излучения. Если при данной длине



волны применяемый реактив поглощает электромагнитные излучения, тогда в качестве раствора сравнения применяют раствор реактива в растворителе. Концентрация реактива должна быть не выше его концентрации в анализируемой пробе.

#### МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

**Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов.** Отбирают пипеткой аликвотную часть исследуемого раствора, проводят химическую реакцию и получают раствор, который поглощает энергию электромагнитных колебаний. Одновременно готовят несколько растворов стандартных образцов или стандартных растворов с близким содержанием определяемого элемента. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и стандартных растворов. Оптическая плотность исследуемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon \cdot c_x \cdot l_x$$

Оптическая плотность стандартного раствора

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon \cdot c_{\text{ст}} \cdot l_{\text{ст}}$$

Разделив первое выражение на второе, получим:

$$\frac{A_x}{A_{\text{ст}}} = \frac{\varepsilon \cdot c_x \cdot l_x}{\varepsilon \cdot c_{\text{ст}} \cdot l_{\text{ст}}}$$

Учитывая, что оптическую плотность измеряют при одной и той же длине волны и в одной и той же кювете, эту формулу можно упростить:

$$\frac{A_x}{A_{\text{ст}}} = \frac{c_x}{c_{\text{ст}}}$$

Теперь  $c_x$  можно вычислить по такой формуле:

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}$$

Зная объём взятого для анализа раствора, находят количество или массу вещества.

**Определение по значению молярного коэффициента поглощения.** Готовят ряд стандартных растворов с применяемым реактивом и после выбора оптимальной длины волны определяют оптическую плотность приготовленных растворов. Зная концентрацию вещества и оптическую плотность, рассчитывают молярный коэффициент поглощения:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

Из полученных нескольких значений  $\varepsilon$  для ряда стандартных растворов находят среднее значение  $\varepsilon$ . Затем измеряют оптическую плотность раствора исследуемого образца с теми же реактивами. Концентрацию вещества вычисляют по формуле:

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

**Метод градуировочного графика.** Готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов в оптимальных условиях. Для каждой точки готовят не менее 3 параллельных растворов и берут средний результат полученного значения оптической плотности. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентраций соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. При выбранных длине волны и толщине фотометрируемого слоя должна соблюдаться линейная зависимость  $A = f(C)$ . Интервал значений оптической плотности  $A$ , соответствующий интервалу стандартных растворов, должен находиться в пределах максимальной воспроизводимости результатов измерений, т. е.  $A \sim 0,14 - 1,9$ .

По полученным результатам строят градуировочный график  $A = f(C)$  (рис.

4,3). Затем отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, создают определённые условия и прибавляют реактив, аналогично приготовлению стандартных растворов, и измеряют оптическую плотность раствора. По значению оптической плотности раствора находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику.

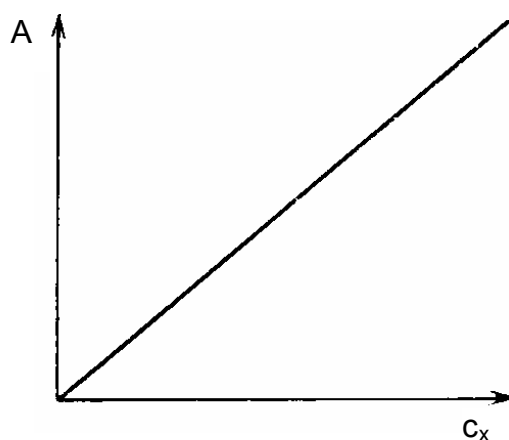


Рис. 4,3. Градуировочный график зависимости аналитического сигнала  $A$  от концентрации  $C$   
**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ**

Фотометрические методы были разработаны для определения очень малых количеств различных веществ. Исходя из этого, в фотометрии допускались, особенно при визуальных методах измерения интенсивности окраски, относительные погрешности 5—10 %. Однако с развитием приборостроения, переходом на измерения при монохроматическом излучении, выяснением химизма процесса значительно уменьшились погрешности измерения в абсолютном методе фотометрического анализа, когда оптическая плотность раствора измеряется по отношению к оптической плотности растворителя

Для определения больших количеств применяют так называемый метод дифференциальной (сравнительной) фотометрии, в том числе и метод двусторонней дифференциальной спектрофотометрии

В дифференциальном методе в качестве раствора сравнения берут стандартный раствор с концентрацией, которая немного меньше, чем предполагаемая концентрация анализируемого раствора. Получаемое значение оптической плотности  $A$  представляет собой разницу между абсолютными оптическими плотностями исследуемого  $A_{ис}$  и стандартного (нулевого) раствора  $A_0$  (метод односторонней дифференциальной спектрофотометрии). Таким образом, в дифференциальной фотометрии при  $A_{ис} > A_0$

$$A = A_{ис} - A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_{ис} - \varepsilon \cdot l \cdot C_0 = \varepsilon \cdot l \cdot (C_{ис} - C_0):$$

где  $C_{ис}$ , — концентрации поглощающего свет соединения в исследуемом растворе;  
 $C_0$  — концентрации поглощающего свет соединения в растворе сравнения.

При меньшем содержании вещества в исследуемом растворе по сравнению со стандартным раствором — называется метод двусторонней фотометрии. Сущность двусторонней дифференциальной фотометрии заключается в том, что оптическая плотность исследуемого раствора может быть как больше, так и меньше оптической плотности раствора сравнения.

В последнем случае измеряют оптическую плотность раствора сравнения по отношению к исследуемому раствору, и значение оптической плотности берут с отрицательным знаком. Этот вариант примерно в два раза расширяет диапазон измеряемых концентраций исследуемого раствора при небольшом увеличении погрешности

Дифференциальную спектрофотометрию широко применяют в практике, она даёт возможность определять высокие содержания различных компонентов с вполне удовлетворительной точностью. Сохраняя преимущества фотометрического метода, дифференциальная спектрофотометрия может конкурировать по точности с титриметрическими методами.

#### НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа состоят в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси, и измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензией.

Если содержание вещества находят по интенсивности рассеянного света (рис. 4.4), то такой метод называют нефелометрическим. Метод определения содержания вещества по ослаблению светового потока суспензий (рис. 4.5) называется турбидиметрическим. Таким образом, в случае нефелометрического и турбидиметрического метода изменяется интенсивность светового потока, но спектральная характеристика светового потока остается постоянной.

В нефелометрическом и турбидиметрическом методах анализа используют реакции осаждения. Основные требования к реакциям, которые применяют в этих методах, следующие: продукт реакции должен быть практически нерастворимым; продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

Для измерения интенсивности рассеянного света пользуются специальными приборами — нефелометрами, которые по конструкции мало отличаются от фотометров и фотоколориметров

С помощью нефелометрического и турбидиметрического методов анализа можно определять малые содержания многих ионов, которые образуют малорастворимые соединения. Так, сульфат-ионы определяют в виде взвеси сульфата бария; хлорид-ионы определяют в виде взвеси хлорида серебра и т.д.

В настоящее время очень редко прибегают к нефелометрическому методу, тем более что разработаны значительно более удобные и точные методы определения ионов с помощью других оптических или электрохимических методов анализа.

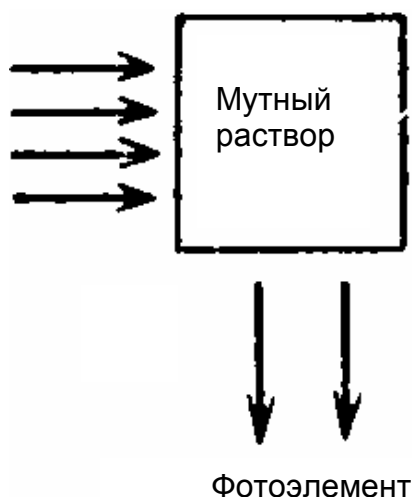


Рис. 4.4 Схема хода лучей при нефелометрическом методе анализа

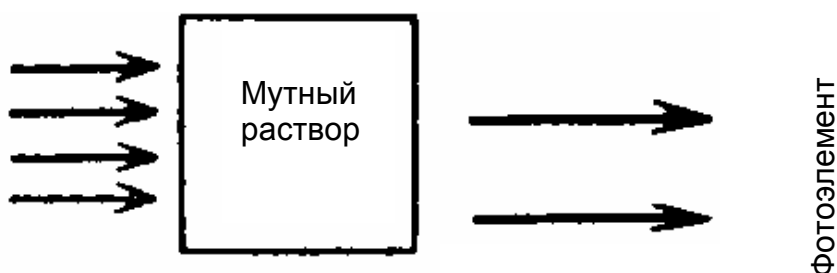


Рис. 4.5 Схема хода лучей при турбидиметрическом методе анализа

### ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесценцией называют свойство веществ излучать свет под воздействием различных возбуждающих факторов.

Существует несколько систем классификации люминесценции. Если в основу классификации положены методы возбуждения молекул или атомов, то выделяют такие виды люминесценции:

- 1) при возбуждении ультрафиолетовым излучением (или коротковолновой видимой частью спектра), то свечение называют фотолюминесценцией или флуоресценцией;
- 2) если возбуждение происходит под действием катодных лучей, то свечение называют катодолюминесценцией;
- 3) под действием рентгеновских лучей свечение называют рентгенолюминесценцией;
- 4) за счёт энергии, возникающей при механических деформациях вещества, свечение называют триболюминесценцией;
- 5) за счёт энергии нагревания вещества свечение называют кавдолюминесценцией;
- 6) за счёт энергии химической реакции свечение называют хемилюминесценцией.

Известны и другие виды люминесценции.

Когда говорят о люминесцентном (или о флуоресцентном) методе анализа, под этим обычно понимают фотолюминесценцию. Различают обычно две группы методов:

- 1) анализ по непосредственному наблюдению люминесцирующего материала;
- 2) анализ, основанный на переводе определяемого компонента в люминесцирующее соединение.

Вторая группа методов люминесцентного анализа близка к фотометрическому анализу. Известно немало случаев, когда один и тот же реактив может быть применен для определения одного и того же элемента как фотометрическим, так и люминесцентным методом. В обоих случаях необходимо перевести определяемый компонент в соединение, которое, возможно, более сильно поглощает свет. При фотометрическом анализе измеряют непосредственно ослабление интенсивности светового потока. Для люминесцентного же анализа эту реакцию можно использовать только в том случае, если значительная часть поглощенной энергии выделяется не в виде тепла, а в виде света. Естественно, что это явление более редкое, поэтому, в общем, число люминесцентных методов меньше, чем фотометрических. В то же время люминесцентные методы при некоторых условиях более чувствительны по сравнению с фотометрическими.

Для люминесценции характерно то, что часть энергии возбуждения неизбежно теряется в виде тепла. Поэтому энергия квантов света, выделяющегося при люминесценции, будет меньше, чем энергия квантов возбуждающего света. Иначе говоря, длина волны люминесцентного свечения будет всегда больше, чем длина волны возбуждающего света, за исключением небольшого участка спектра, где полосы возбуждения и люминесценции перекрываются. Эта зависимость была установлена еще до квантовой теории и известна, как правило, Стокса — Ломмеля: спектр люминесценции всегда смещен в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения. Расстояние между максимумами спектра поглощения и спектра люминесценции называется стоксовым смещением. Чем больше стоксово смещение, тем легче отделить возбуждающий свет и таким образом устранить влияние его (“фон”) на измерение люминесцентного свечения. Правда, люминесценцию наблюдают в направлении, перпендикулярном направлению потока возбуждающего света. Однако и в этом случае возбуждающий свет рассеивается поверхностью жидкости, стенками кюветы, а также частицами пыли в растворе.

### ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Явление тушения люминесценции заключается в том, что при увеличении концентрации разбавленных растворов вещества люминесценция возрастает сначала пропорционально концентрации, а далее увеличение интенсивности люминесценции “отстает” от увеличения концентрации. Так, при увеличении концентрации флуоресцеина от 0,0003 до 0,003 М интенсивность люминесценции возрастает почти в 10 раз. Однако, например, в 1 %-ном растворе люминесценция флуоресцеина слабее, чем в очень разбавленных растворах. Такие явления были замечены давно для многих веществ. Позже было показано, что аналогичный эффект резкого ослабления люминесценции флуоресцеина и других веществ вызывается иногда добавками значительных количеств таких веществ, как, например, иодид калия, которые в данных условиях не реагируют с люминесцирующим веществом.

Тушение люминесценции может быть трёх родов:

1. Тушение люминесценции, вызываемое процессами, связанными с их внутримолекулярными перегруппировками, которые могут происходить даже в тех случаях, когда молекулы находятся и в невозбуждённом состоянии, относят к первому роду. В этом случае тушение не сопровождается уменьшением длительности послесвечения. Тушение первого рода является причиной того, что при химическом процессе люминесцирующее вещество превращается в нелюминесцирующее. Таким образом, тушение первого рода сопровождается изменением внутримолекулярного взаимодействия составляющих молекул и, как следствие, изменением спектров поглощения и люминесценции.
2. Тушение второго рода не сопровождается изменением спектров поглощения и люминесценции. Такой процесс происходит вследствие воздействия на возбуждённую молекулу внешних факторов, но не приводящих к образованию нового вещества.
3. Наблюдается также концентрационное тушение, которое может привести к получению ошибочных результатов в люминесцентном анализе. Причины тушения различны и далеко не всегда выяснена их физико-химическая природа.

### КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Многие органические и неорганические вещества характеризуются собственной люминесценцией. Так, яркую люминесценцию проявляют соли редкоземельных элементов, особенно цериевой подгруппы самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия. Собственной люминесценцией обладают таллий (I), олово(II), сурьма(III), свинец(II), висмут(III), индий (III) и др. Люминесцируют многие органические вещества, например вазелиновое масло (светло-сиреневым цветом), парафин (светло-голубым), сосновая смола (темно-зеленым с желтым оттенком),

минеральное масло (светло-синим), канифоль (светло-синим). очищенный асфальт (темно-желтым или коричневым).

Для качественного анализа можно использовать собственную люминесценцию, а также реакции образования комплексных соединений неорганических ионов с органическими реагентами, в результате чего появляется люминесценция. Так, многие катионы с 8-гидроксихинолином образуют соединения с характерной люминесценцией, бериллий с морином образует комплекс, люминесцирующий ярко-зеленым цветом, натрий-цинк-уранилацетат люминесцирует зеленовато-желтым цветом, таких примеров можно привести много.

В качественном анализе можно также использовать изменение цвета или тушение люминесценции под действием обнаруживаемого вещества.

Для обнаружения вещества во многих случаях достаточно визуально наблюдать люминесценцию. Однако если присутствует смесь люминесцирующих веществ, то наблюдение люминесценции затрудняется; в таких случаях применяют светофильтры для выделения люминесценции определённой длины волны или проводят предварительное хроматографическое разделение.

В количественном анализе используют зависимость интенсивности люминесценции от концентрации определяемого вещества. При использовании реакции образования люминесцирующего соединения необходимо обратить внимание на наиболее полное переведение определяемого компонента в соединение, обладающее люминесценцией. В количественном анализе большое значение имеет квантовый выход: чем он больше, тем меньшие количества вещества можно обнаружить.

Интенсивность люминесценции можно измерять визуально, а также с помощью специальных приборов — флуориметров.

#### ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Явление выделения света молекулами или атомами, предварительно возбуждёнными за счет энергии химической реакции, называют хемилюминесценцией. Свободная энергия преобладающего большинства экзотермических химических реакций выделяется в виде тепла, однако в некоторых реакциях часть энергии выделяется в виде света.

Явление хемилюминесценции известно давно. Оно наблюдается во многих живых организмах (светлячки, гнилушки, свечение морских микроорганизмов и др.). Свечение в них связано с ферментативным окислением веществ, вырабатываемых организмом, кислородом.

Хемилюминесценция наблюдается лишь в том случае, если в растворе происходят элементарные экзотермические акты, энергия которых больше 170 кДж/моль.

Механизм хемилюминесцентных реакций крайне сложен и до конца не выяснен. Большое значение в хемилюминесценции имеют процессы комплексообразования, каталитического разложения пероксида водорода, радикальные процессы.

Хемилюминесценцию применяют для получения кинетических характеристик реакций окисления— восстановления; для изучения комплексных соединений; при изучении свойств возбуждённых молекул, особенно в газообразных реакциях. На основе хемилюминесцентных реакций созданы детекторы различных радикалов и излучений. Используют хемилюминесцентные реакции в технологических схемах для автоматического контроля производства, в биологии, медицине и криминалистике.

В аналитической практике хемилюминесцентные реакции используют:

1) для установления точки эквивалентности при титровании мутных или окрашенных растворов (применение хемилюминесцентных индикаторов в методах нейтрализации, окисления — восстановления, комплексообразования);

2) для определения основных компонентов хемилюминесцентных реакций (хе-

миллюминесцентного реактива, окислителя или восстановителя),

3) для определения микроколичеств ионов металлов, которые являются катализаторами или ингибиторами хемилюминесцентных реакций;

4) для определения органических веществ, которые являются ингибиторами хемилюминесцентных реакций, по их окислению.

Интенсивность свечения или сумму выделенного света измеряют фотографическим методом или с помощью фотоумножителей или фотоэлементов.

Преимуществом хемилюминесцентного метода анализа являются низкие пределы обнаружения  $10^{-10} - 10^{-4}$  г/мл при конечном объеме 2—5 мл, достаточная точность определения, экспрессность, простота аппаратуры. Недостатком метода является малая селективность реакций, однако варьирование условий определения и применение маскирующих агентов часто позволяет устранить этот недостаток.

Наиболее распространенными и лучше изученными в настоящее время являются следующие хемилюминесцентные реактивы—люминол, люцигенин, силлоксен.

При реакции люминола (гидразид 3-аминофталевой кислоты  $H_2L$ ) с пероксидом водорода в щелочной среде ( $pH > 8,5$ ) возникает голубое свечение. По реакции с люминолом определяют неметаллы и органические вещества с пределом обнаружения  $10^{-9} - 10^{-4}$  г/л: неорганические и органические сульфиды, 8-гидроксихинолин, аминокислоты, аминифенолы и др. Люминол применяют как индикатор в титриметрии, например в комплексонометрии: к раствору соли цинка или кадмия добавляют избыток титрованного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, который затем оттитровывается раствором соли меди известной концентрации в присутствии люминола и  $H_2O_2$ ; сначала медь связывается в прочный комплекс, а в точке эквивалентности свободные ионы меди катализируют хемилюминесцентную реакцию между  $H_2L$  и  $H_2O_2$  и возникает свечение.

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия — метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении показателя преломления  $N$  или разницы показателей преломления веществ. Показатель преломления—постоянная величина для каждого вещества (подобно температуре плавления, удельному весу, молярному коэффициенту поглощения и др.) и таким образом характеризует данное вещество. Различают абсолютный  $N$  и относительный  $n$  показатели преломления. Свет как электромагнитное излучение при прохождении через какую-либо среду взаимодействует с частицами вещества (молекулами, атомами, ионами, радикалами и др.), изменяя свою скорость. Наибольшая скорость световых волн в вакууме ( $c_0 = 3 \cdot 10^{10}$  см/с), в воздухе скорость света уменьшается и значение абсолютного показателя преломления воздуха составляет:

$$N = \frac{c_0}{c_B} = 1,00027$$

Показатели преломления других веществ измерены относительно воздуха, и их значения приведены в справочниках

Относительный показатель преломления  $n$  — это отношение скорости света в воздухе ( $c_B$ ) к скорости света в данной среде ( $c_c$ ):

$$n = \frac{c_B}{c_c}$$

Показатель преломления можно представить как отношение синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света

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

Показатель преломления не зависит от угла падения света, но зависит от длины

волны света и от температуры. В связи с этим показатель преломления вещества измеряют при монохроматическом свете и постоянной температуре, которые приводятся в качестве индексов при показателе преломления, например  $n_D^{20}$  означает, что измерение проводили при длине волны 589,3 нм (желтый цвет линии натрия) и 20°C.

Показатель преломления измеряют на рефрактометрах. Наиболее распространенными являются рефрактометры типа Аббе и типа Пульфриха, работающие на принципе измерения предельного угла преломления (смотрите рисунок 4.6 на следующей странице).

В рефрактометрах типа Пульфриха преломляющий блок представляет собой измерительную призму 7 с наклеенным на грань цилиндрическим стаканчиком 8. Луч света от осветителя (натриевая лампа) направляется вдоль поверхности раздела жидкости и призмы и преломляется. Вокруг оси призмы вращается зрительная трубка с визиром 6, и по совмещенной границе света и тени определяют предельный угол. Рефрактометры Пульфриха снабжены сменными призмами, имеющими разный показатель преломления. С помощью прилагаемых к прибору специальных таблиц пересчитывают показания рефрактометра на угол преломления.

К рефрактометрам типа Аббе относятся РЛУ, ИРФ-22РЛ. Первые два дают возможность проводить измерения с наибольшей точностью: до  $2 \cdot 10^{-4}$ . Пределы измерений при работе с водными растворами  $n_D = 1,3 - 1,7$ . В рефрактометрах типа Аббе главным узлом является призмный блок. Он состоит из двух призм 3 и 4, между которыми помещают исследуемую жидкость 5. Поверхность нижней осветительной призмы, на которую наносится исследуемый раствор, сделана матовой для рассеивания света. Пройдя через нижнюю призму, свет попадает в исследуемый раствор и на границе между раствором и гранью верхней измерительной призмы преломляется. Затем преломленный луч попадает в зрительную трубку, где находится система линз и компенсатор дисперсии – призма Амиши 2, склеенная из трёх призм из разных сортов стекла. Эта призма уничтожает дисперсию луча света. На линзу окуляра 6 нанесено перекрестье, соответствующее оси зрительной трубки. Поворотом призмы или зрительной трубки вокруг оси призмы совмещают оптическую ось с предельным лучом. С поворачиваемым блоком связана шкала рефрактометра 1.

При работе с растворами измеряют показатель преломления раствора, а затем показатель преломления растворителя, который вычитают из показателя преломления раствора. Концентрацию вещества (в %) можно вычислить такими способами:

- 1) по калибровочному графику;
- 2) по таблицам значений показателей преломления для различных концентраций данного вещества;
- 3) по рефрактометрическому фактору.

В последнем случае пользуются формулой:

$$\omega(X) = \frac{n_p - n_0}{F}$$

где:  $n_p$  – показатель преломления раствора;

$n_0$  – показатель преломления растворителя;

$F$  – аналитический рефрактометрический фактор, который определяется экспериментально.

Рефрактометрический фактор  $F$  равен увеличению показателя преломления раствора при увеличении концентрации на 1 %.

Для исключения влияния температуры при рефрактометрических измерениях используют термостатирование. Рефрактометрический анализ применяют для определений концентрации спирта, содержания многих лекарственных препаратов и



других веществ. Недостатком метода является высокий предел обнаружения и недостаточная точность, несмотря на сравнительно большую точность измерения показателя преломления.

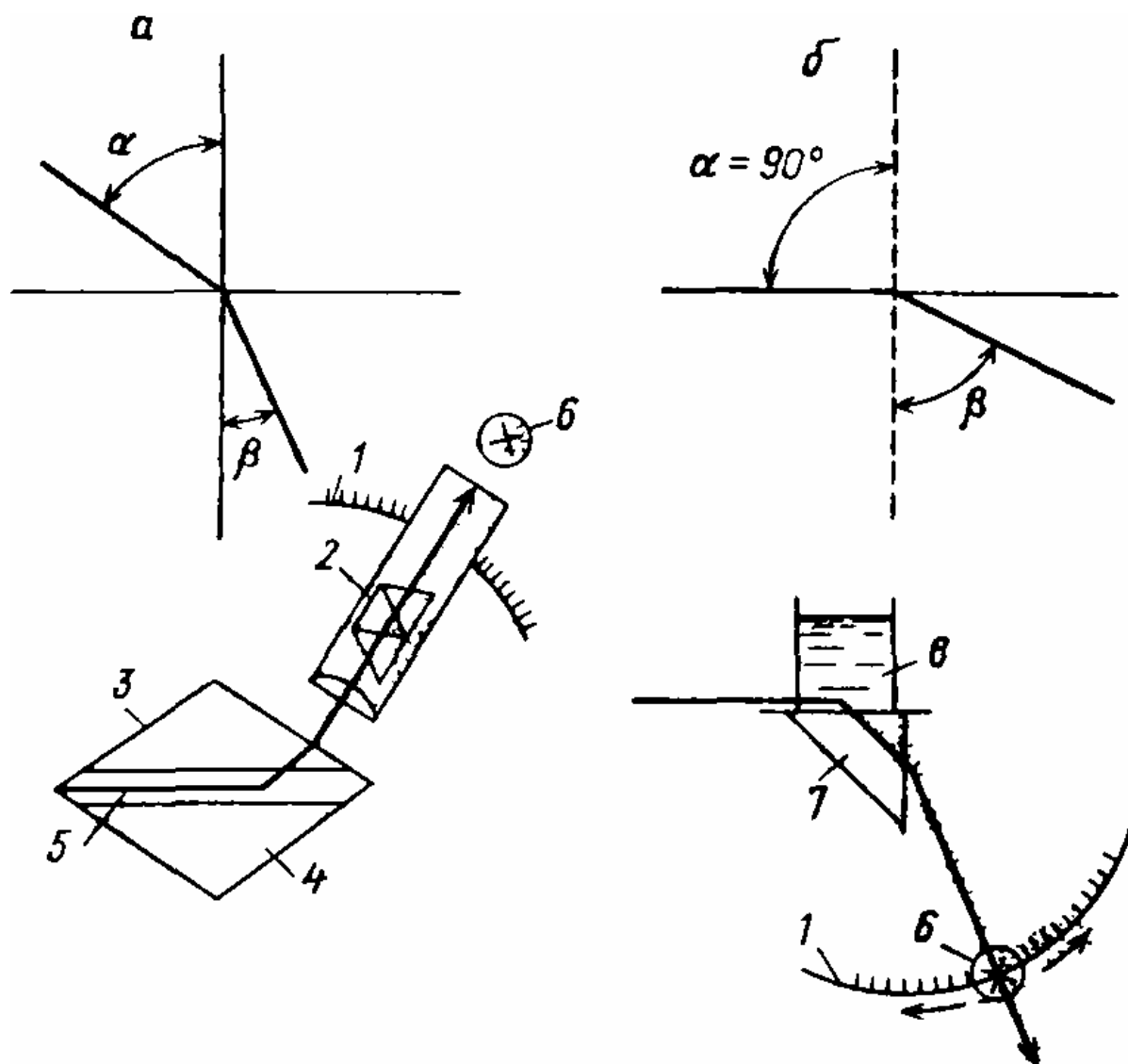


Рис 4.6. Принцип рефрактометрических измерений и схемы рефрактометров Аббе (а) и Пульфриха (б)

1 – шкала рефрактометра, 2 – призма Амичи, 3, 4 – призмы, 5 – исследуемая жидкость, 6 – линза окуляра, 7 – измерительная призма, в – стаканчик

## ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ

Метод анализа, основанный на измерении сдвига интерференционной картины световых лучей, проходящих через кюветы с раствором вещества и растворителем и через щели коллиматора, называют интерферометрическим методом. При этом возникает разность хода лучей, в результате чего на матовом экране окуляра прибора образуются интерференционные полосы, которые смещены относительно оптической оси интерферометра. Смещение полос связано с показателем преломления анализируемого раствора

$$n_p - n_0 = \frac{N \cdot \lambda}{l}$$

где:  $n_p$  – показатель преломления раствора;  
 $n_0$  – показатель преломления растворителя;  
 $N$  – смещение интерференционных полос;  
 $\lambda$  – длина световой волны;  
 $l$  – длина кювет с раствором и растворителем.

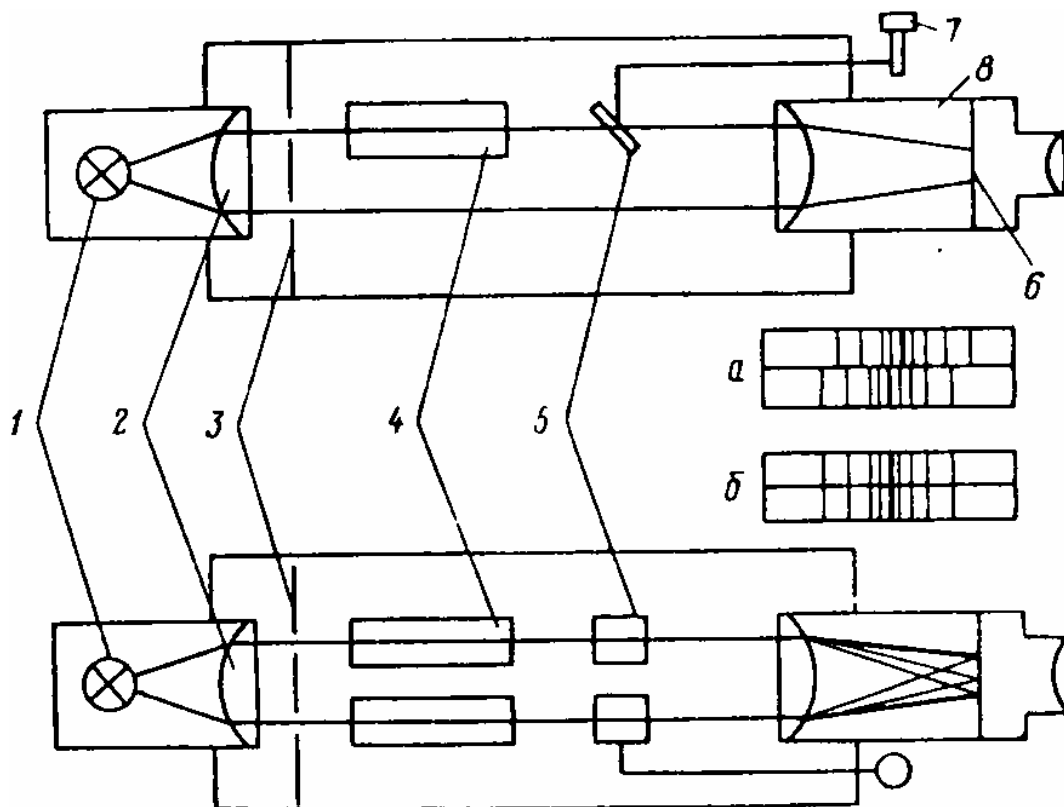


Рис. 4.7. Схема интерферометра Релея: 1 – лампы; 2 – линзы; 3 – щели; 4 – кюветы; 5 – экран; 6 – компенсаторы; 7 – микрометрический винт; 8 – зрительная труба.

Для измерения смещения интерференционных полос используют интерферометры. Ход лучей в интерферометре Релея представлен на рисунке 4.7. Свет от лампы накаливания 1 проходит через конденсорную линзу 2, щели коллиматора 3 и попадает на кюветы 4 с растворителем и раствором вещества. Причём через кюветы проходит верхняя половина пучка света, а нижняя часть света минует кюветы и поступает в зрительную трубку, где на матовом экране 5 образует нижнюю неподвижную систему интерференционных полос. Разные среды (раствор и растворитель) изменяют скорости проходящих световых лучей, поэтому в верхней части света, проходящего через кюветы, наблюдается разность их хода. Затем лучи проходят через пластины компенсатора 6, одна из которых вращается и связана с микрометрическим винтом 7 и отсчётной шкалой. После компенсатора луч поступает в зрительную трубу 8 и образует верхнюю подвижную систему интерференционных полос (а). Микрометрическим винтом вращают подвижную пластину компенсатора до совмещения подвижной системы интерференционных полос (б) с неподвижной системой и по шкале прибора замеряют смещение полос.

Интерферометры характеризуются высокой точностью измерения показателя преломления до  $4 \cdot 10^{-6}$  и дают возможность измерять показатели преломления разбавленных растворов (до  $\omega(X) = 0,01 - 0,02\%$ ).

## ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Метод, основанный на определении содержания вещества по вращению плоскости поляризации, называют поляриметрическим методом. Этим методом можно определять только оптически активные вещества, т.е. вещества, вращающие плоскость поляризации света. Поляризованный свет отличается от неполяризованного тем, что колебания световых волн в нем происходят только в одной плоскости. Плоскостью поляризации называют плоскость, в которой происходит колебание волн поляризованного света.

В качестве поляризатора применяют призму Николя, которая состоит из двух призм из исландского шпата, склеенных вместе.

В растворах оптически активных веществ плоскость поляризации вращается. Вращение плоскости поляризации возможно в правую сторону или в левую сторон. Оптическая активность свойственна особенно органическим веществам, содержащим атом углерода, связанный с четырьмя различными функциональными группами, т. е. асимметрический атом углерода. Под действием асимметричности структуры в таких веществах поляризованный свет отклоняет плоскость поляризации по сравнению с первоначальным положением.

Отклонение плоскости поляризации выражают в угловых градусах и называют углом вращения плоскости поляризации. Значение последнего зависит от природы вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны света и температуры. Таким образом, при постоянстве всех параметров (толщины слоя, длины волны, температуры) для данного вещества угол вращения зависит только от концентрации.

Вращение плоскости поляризации в правую или левую сторону, происходящее при прохождении через слой раствора в 1 дм, с концентрацией 1 г/см<sup>3</sup> (кг/дм<sup>3</sup>) называют удельным вращением, которое обозначают  $[\alpha]_D^{t^0}$  ( $D$  – длина волны света линии  $D$  в спектре натриевой лампы, а  $t^0$  – температура раствора). Для жидкостей удельное вращение определяют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20^0} = \frac{\alpha}{l \cdot \rho},$$

где:  $\alpha$  – угол вращения в градусах;  
 $l$  – толщина слоя жидкости, дм;  
 $\rho$  – плотность жидкости.

Для растворов удельное вращение определяют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20^0} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \omega(X)},$$

где:  $\alpha$  – угол вращения в градусах;  
 $l$  – толщина слоя жидкости, дм;  
 $\omega(X)$  – концентрация раствора, %.

Правое удельное вращение обозначают знаком “+”, левое удельное вращение обозначают знаком “-”.

Выпускают несколько модификаций поляриметров для измерения угла вращения. На рисунке 4.8 представлен круговой поляриметр. Луч света от источника 1 проходит светофильтр 2 и конденсор 3; затем попадает на поляризатор 4, проходит кювету 5 с раствором и анализатор 6. В качестве поляризатора используют призму Николя или вращаемую поляроидную пленку, которая связана со шкалой 7. Вращением анализатора добиваются в окуляре 8 прибора одинаковой освещенности полей (это указывает на совпадение его оптической оси с плоскостью поляризации) и по шкале замеряют угол поворота анализатора. Кювету, представляющую собой трубку со съёмными торцевыми стеклами, перед измерением промывают дистиллированной водой, ополаскивают измеряемым раствором и заполняют этим раствором, следя за тем, чтобы при наложении торцевого стек-

ла в кювете не оставались пузырьки воздуха. Рабочая длина кюветы равна 1 дм.

Применяют также клиновые поляриметры, в которых анализатор укреплен неподвижно и представляет собой плоскопараллельную пластину из правовращающего кварца и два клина из левовращающего кварца. Один из клиньев неподвижен, второй передвигается относительно первого с помощью микрометрического винта, связанного со шкалой, уравнивая при этом освещенность полей в окуляре прибора.

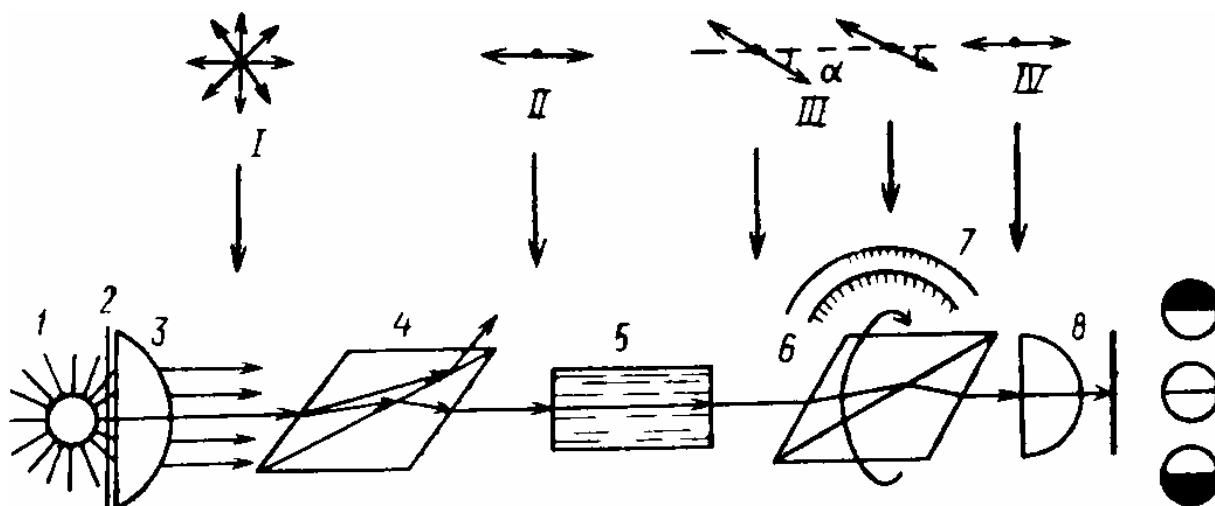


Рис.4.8. Схема кругового поляриметра:

неполяризованный свет (I), поляризованный свет (II); вращение плоскости поляризации (III); приведение плоскости поляризации к оптической оси анализатора (IV); 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор (призма Николя); 5 – кювета; 6 – анализатор; 7 – шкала; 8 – окуляр

Применяют поляризметрию для определения концентрации растворов оптически активных веществ, например, углеводов – сахара, глюкозы. Для идентификации веществ используют удельное вращение, которое является постоянной (константой) для данного вещества. По удельному вращению рассчитывают концентрацию вещества:

$$\omega(X) = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$$

Значения удельного вращение  $[\alpha]_D^{20}$  некоторых веществ в водных растворах приведены в таблице.

**Таблица. Удельное вращение  $[\alpha]_D^{20}$  для некоторых веществ в воде**

Вещество	$[\alpha]_D^{20}$	Вещество	$[\alpha]_D^{20}$
Аскорбиновая кислота	+23,0	Сахароза	+66.4
Глюкоза	+53,1	Фруктоза	-93,0
Сахар молочный	+53,5		

Если применяют другой растворитель или удельное вращение неизвестно, концентрацию вещества находят по калибровочному графику, который строят, используя серию растворов с известной концентрацией. В медицинской практике поляризметрию применяют для определения содержания сахара в биологических жидкостях.

## ЛЕКЦИЯ 5

### ХРОМАТОГРАФИЯ

*Хроматографические методы анализа. Теоретические основы. Классификация хроматографических методов анализа. Ионообменная хроматография. Тонкослойная хроматография. Адсорбционная хроматография. Использование в химическом анализе.*

Хроматография является эффективным методом разделения и анализа сложных по составу газообразных и жидких смесей.

### СОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВА – ОСНОВА ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографический метод анализа впервые применил при исследовании хлорофилла русский ботаник М. С. Цвет в 1903 г. Этот метод он назвал хроматографией (от греческого слова хроматос – цвет), хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ.

Хроматография – это метод разделения и анализа смесей веществ, в котором используют различное распределение компонентов смеси между двумя не смешивающимися фазами. Одна из этих фаз – неподвижная фаза (НФ), а вторая фаза перемещается относительно неподвижной фазы и называется подвижной фазой (ПФ). При контакте с поверхностью неподвижной фазы компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с их свойствами (сорбируемостью, растворимостью или др.). Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в НФ, а часть – в ПФ. Вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в ПФ. Разные вещества обладают различным сродством к подвижной и неподвижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с НФ, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.

Для разделения разных молекул неподвижная фаза должна обладать хотя бы одним из таких свойств:

- 1) физически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- 2) химически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- 3) растворять разделяемые вещества;
- 4) иметь пористую структуру и поэтому удерживать одни вещества и не задерживать другие, в зависимости от их размеров или формы.

Сорбция – это поглощение вещества (сорбата) твёрдыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Различают два вида сорбции:

- ♣ **адсорбцию** – поглощение вещества на поверхности раздела фаз (адсорбента);
- ♣ **абсорбцию** – поглощение вещества объёмом жидкости или твёрдого тела.

В том случае, когда НФ – твёрдое вещество, способное адсорбировать определяемое вещество, хроматографию называют адсорбционной.

Если НФ и ПФ являются жидкостями, которые не смешиваются между собой, то хроматографируемые вещества распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Такая хроматография называется распределительной.

В зависимости от агрегатного состояния фаз, типа взаимодействия и оформления различают виды хроматографии, представленные в табл.1.

В зависимости от способа размещения НФ различают **колоночную** и **тонкослойную** хроматографию.

В **колоночной** хроматографии НФ помещают в хроматографическую колонку, представляющую собой трубку определённой длины и внутреннего диаметра.

В **тонкослойной** хроматографии (ТСХ) слой НФ наносят на инертную подложку.

В соответствии с режимом ввода пробы в хроматографическую систему различают:

- ♦ фронтальный метод,
- ♦ элюентный метод,
- ♦ вытеснительный метод.

Таблица 1. Основные виды хроматографии

Вид	ПФ	НФ	Форма	Механизм распределения
Газовая газо-адсорбционная	Газ	Твёрдая	Колонка	Адсорбционный
газожидкостная	Газ	Жидкость	Колонка	Распределительный
Жидкостная твёрдожидкостная	Жидкость	Твёрдая	Колонка	Адсорбционный
жидкостно-жидкостная	Жидкость	Жидкость	Колонка	Распределительный
ионообменная	Жидкость	Твёрдая	Колонка	Ионный обмен
Тонкослойная	Жидкость	Твёрдая	Тонкий слой	Адсорбционный
	Жидкость	Жидкость	Тонкий слой	Распределительный
Бумажная	Жидкость	Жидкость	Лист бумаги	Распределительный
Ситовая (гельпрони- кающая)	Жидкость	Жидкость	Колонка	По размерам молекул

**Фронтальный метод.** Это простейший вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов А и В в растворителе, который условно обозначим Solv. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества — объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют хроматограммой или выходной кривой (рис. 5.1).

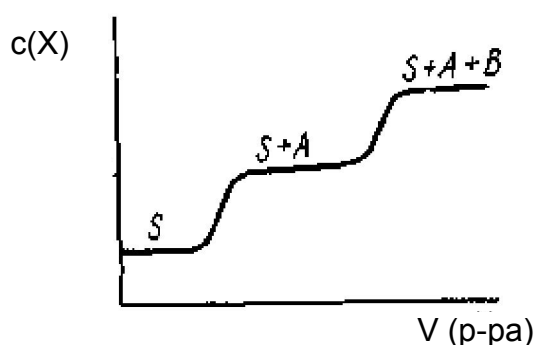


Рис. 5.1. Выходная кривая фронтального анализа

Кривая фронтального анализа на рис. 5.1 показывает, что сначала из колонки будет вытекать растворитель  $S$ , затем растворитель и менее сорбирующийся компонент  $A$  ( $S + A$ ). Через некоторое время из колонки будет вытекать растворитель с компонентами  $A$  и  $B$  ( $S+A+B$ ). Через некоторое время состав рас-

твора при прохождении через колонку меняться не будет. Фронтальный метод используется сравнительно редко. Он применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

**Проявительный (элюентный) метод.** При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе Solv. Колонку непрерывно промывают растворителем Solv или газом-носителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. Типичная выходная кривая изображена на рис. 5.2.

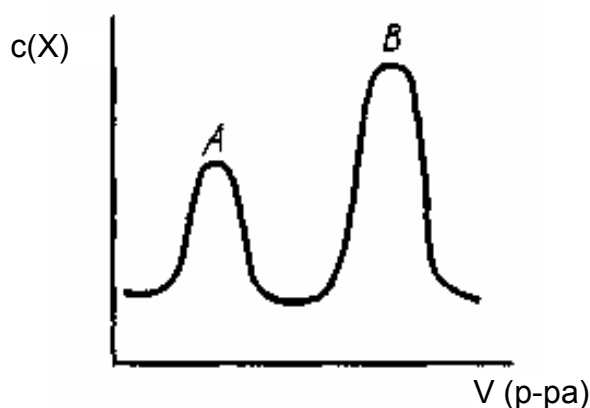


Рис. 2. Выходная кривая проявительного анализа

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее — чистый растворитель, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод даёт возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счёт разбавления растворителем (газом-носителем).

**Вытеснительный метод.** В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе Solv вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

Наиболее распространён элюентный метод хроматографирования, позволяющий получать в чистом виде все компоненты пробы. В жидкостной хроматографии применяют разные режимы подачи элюента:

а) **изократический** режим подачи элюента. В изократическом режиме состав элюента в процессе хроматографирования не изменяется,

б) **градиентный** режим подачи элюента. В градиентном режиме состав элюента меняется в процессе хроматографирования по определённой программе, например, постепенно изменяют рН элюента, добавляя в него HCl.

#### **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПИК**

В хроматографии чаще всего используют методику проявительного (элюентного) анализа. Если газ или раствор, выходящий из колонки, анализировать

непрерывно, то можно получить типичную выходную кривую (хроматограмму) проявительного анализа, приведенную на рис. 5.3. Рассмотрим её более подробно.

Если точка  $A'$  соответствует вводу анализируемой пробы,  $A$  — появлению на выходе какого-то несорбирующегося компонента, а  $B$  — появлению анализируемого вещества, то линию  $A'AB$  и её продолжение  $BF$  называют нулевой линией. Кривую  $BDF$  называют хроматографическим пиком и характеризуют высотой, шириной и площадью.

Высотой пика считают либо величину  $h$ , либо  $h'$  (см. рис. 5.3). Последняя величина  $h'$  равна расстоянию от нулевой линии до точки пересечения касательных к кривой в точках перегиба. Шириной пика называют расстояние между точками контура на половине его высоты ( $CE = \mu_{0,5}$ ).

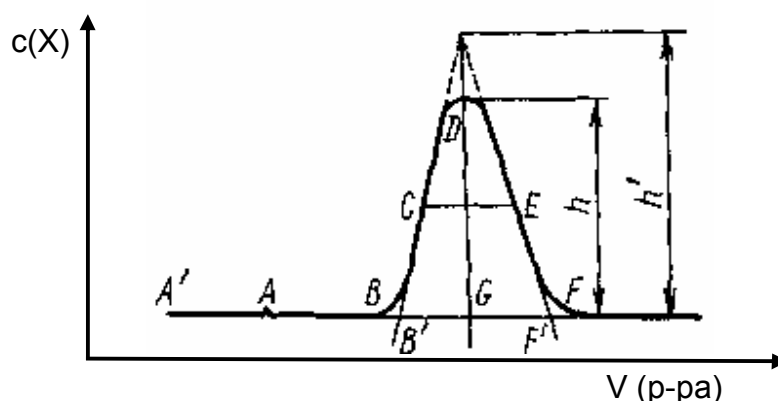


Рис. 5.3. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

Важной хроматографической характеристикой системы является время удерживания или пропорциональный ему удерживаемый объём. На рис. 5.3 приведенному удерживаемому объёму соответствует отрезок  $AG$ , а общий удерживаемый объём характеризуется отрезком  $A'G$ . Если длину отрезка  $A'G$  обозначить  $l$ , то время удерживания  $t_r$  будет равно:

$$t_r = l / U,$$

где  $U$  — скорость движения ленты самописца.

Удерживаемый объём  $V_r$  пропорционален времени удерживания  $t_r$ :

$$V_r = t_r \cdot \omega,$$

где  $\omega$  — объёмная скорость газа-носителя.

Полнота разделения двух компонентов количественно может быть выражена на критерием разделения  $K$ :

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} = \frac{\Delta V_r}{\mu_{об.0,5(1)} + \mu_{об.0,5(2)}}$$

где  $\Delta l$  или  $\Delta V_r$  — расстояние между максимумами пиков разделяемых элементов;

$\mu_{0,5}$  — полуширина хроматографического пика первого (1) и второго (2) компонентов на половине высоты, а нижний индекс «об» указывает на объёмные единицы измерения.

При  $K = 1$  разделение бывает достаточно полным.

При взаимном перекрытии пиков определение ширины зоны каждого пика становится невозможным (рис. 5.4). В таких случаях рассматривают степень разделения  $\Psi$

$$\Psi + (h_2 - h_{\min})/h_2$$

где  $h_2$  — высота пика вещества, имеющего меньшую концентрацию;



$h_{min}$  – высота минимума.

Значение тех или иных элюционных характеристик меняется в зависимости от цели анализа. В качественном анализе основное внимание уделяется определению характеристик удерживания и устранению искажений этих величин за счёт второго компонента. В количественном анализе важно, чтобы чёткость разделения обеспечивала достаточную точность определения площади или высоты хроматографического пика.

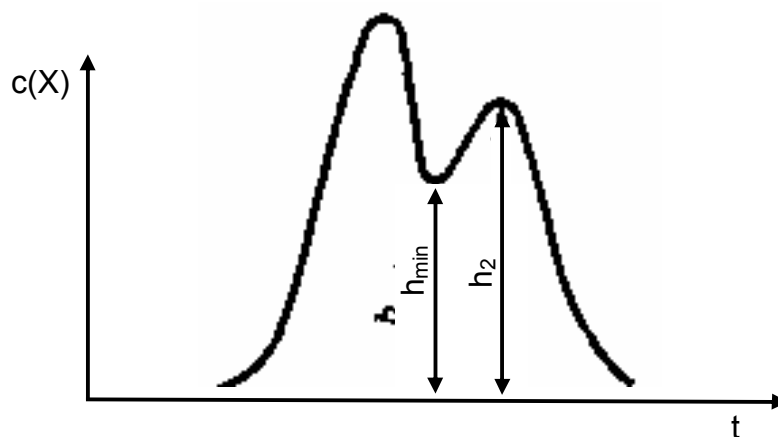


Рис. 5.4. Определение степени разделения  $\Psi$

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. В зависимости от состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на газо-адсорбционную, когда неподвижной фазой является твёрдый адсорбент, и газо-жидкостную, когда неподвижной фазой является жидкость, а точнее пленка жидкости на поверхности частиц твёрдого сорбента. Как уже отмечалось, в качестве дозаторов в газовой хроматографии используются шприцы и микрошприцы.

### Хроматографические колонки и детекторы

**Колонки.** В газо-адсорбционной хроматографии колонки заполняют твёрдым сорбентом. Строение и свойства сорбентов весьма многообразны.

Возможности хроматографического определения вещества в газовой фазе значительно возросли с открытием в 1952 г. метода газо-жидкостной хроматографии. При анализе по этому методу анализируемая газовая смесь проходит через колонку, наполненную твёрдым носителем, на поверхность которого нанесен тонкий слой жидкой фазы. Таким образом, с компонентами пробы здесь взаимодействует уже вещество жидкой пленки, хотя в реальных условиях газо-жидкостной хроматографии компоненты смеси частично взаимодействуют и с твёрдым адсорбентом.

Существенно повышается эффективность разделения в капиллярной хроматографии. Название метода связано с тем, что в качестве хроматографической колонки используется капилляр с внутренним диаметром 0,1 – 0,5 мм и длиной в несколько десятков метров. Жидкая фаза наносится непосредственно на стенку этого капилляра, которая в данном случае играет роль носителя. Проба для анализа в капиллярной хроматографии уменьшается в 1000 раз и больше по сравнению с обычной методикой. Детектирование столь малых количеств требует применения высокоэффективных детекторов, например, типа пламенно-ионизационного.

**Детекторы.** Одним из наиболее распространенных дифференциальных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопро-

тивления нагретой платиновой или вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надёжность в работе.

В основе работы термохимического детектора лежит измерение сопротивления платиновой проволоки, которое меняется вследствие изменения температуры при сгорании горючих газов.

Принцип действия пламенного детектора основан на том, что температура водородного пламени горелки изменяется при попадании в него органических веществ.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный детектор (ПИД). В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. Чисто водородное пламя обладает очень низкой электрической проводимостью. При появлении в водороде примесей электрическая проводимость пламени изменяется.

Очень высокой чувствительностью обладает аргонный детектор, ионизация в котором происходит при столкновении молекул определяемого вещества с метастабильными атомами аргона, образующимися под действием радиоактивного  $\beta$ -излучения.

#### **Качественный анализ**

Качественный состав вещества может быть установлен с помощью хроматографической методики по характеристикам полученной хроматограммы. Типичная хроматограмма приведена на рис. 5.5.

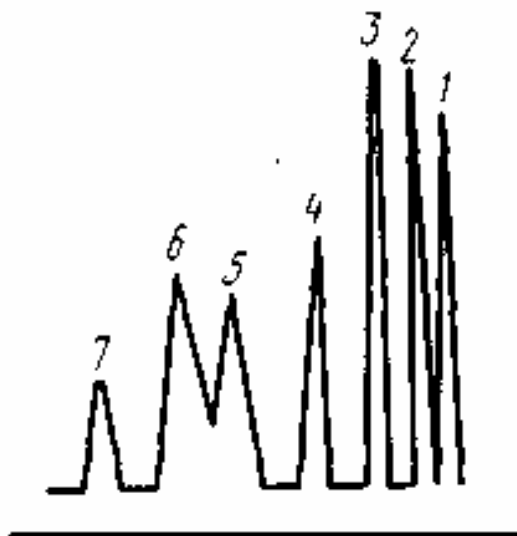


Рис. 5.5. Хроматограмма смеси воды с кислотами (115°C):  
1 – вода; 2 – муравьиная кислота; 3 – уксусная кислота; 4 –  
пропионовая кислота; 5 – изомасляная кислота; 6 – *n*-  
масляная кислота; 7 – изовалериановая кислота

Рисунок 5.5 показывает, что хроматографическое разделение смеси из семи компонентов проведено вполне успешно. Каждому компоненту смеси отвечает свой пик и последовательность появления пиков на хроматограмме закономерна: она соответствует последовательности кислот в гомологическом ряду.

Идентификация вещества по его хроматограмме может быть выполнена также методом стандартов, когда сравнивают объём или время удерживания компонента анализируемой смеси и эталона, найденные в одних и тех же условиях опыта. Иногда эталонное вещество, наличие которого предполагается в анали-

зируемой смеси, специально вводят в пробу и сравнивают высоту и площадь пиков на хроматограммах, полученных до и после введения эталона. Увеличение высоты или площади пика рассматривается как указание на присутствие предполагаемого компонента в пробе. Однако этот метод не вполне надежен, так как удерживаемые объёмы довольно многих веществ близки между собой.

### Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ — высоты, ширины, площади пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту.

Основными в количественной хроматографии являются такие методы:

- ◆ метод нормировки,
- ◆ метод нормировки с калибровочными коэффициентами,
- ◆ метод внутренней стандартизации,
- ◆ метод абсолютной калибровки.

При использовании метода нормировки принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. Вполне понятно, что такой метод предполагает существование одинаковой зависимости величины измеряемого параметра от концентрации для всех компонентов смеси.

В методе нормировки с калибровочными (градуировочными) коэффициентами за 100% принимается сумма параметров пиков с учётом чувствительности детектора. Различие в чувствительности детектора учитывается с помощью поправочных коэффициентов для каждого компонента. Один из преобладающих компонентов смеси считают сравнительным и поправочный коэффициент для него принимают равным единице.

Наиболее точным является **метод абсолютной калибровки**. В этом методе экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным методом определения микропримесей. Кроме того, метод не требует разделения всех компонентов смеси, а ограничивается лишь теми, разделение которых необходимо в данном конкретном случае.

**Метод внутреннего стандарта** основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси, но не обязательно являющееся её компонентом. После хроматографирования измеряют параметры пиков анализируемого компонента и стандартного вещества.

### Аналитическая реакционная газовая хроматография

Суть этого метода состоит в изменении химического состава пробы до хроматографирования с целью получения веществ легче разделяющихся при хроматографировании или легче детектируемых. Можно использовать также поглощение части компонентов молекулярными ситами или другими поглотителями.

Оба процесса — химический и хроматографический — осуществляются в одной установке аналитической реакционной газовой хроматографии. Все или некоторые из компонентов анализируемой смеси реагируют в реакторе, а продукты реакции вместе с компонентами, не принимающими участия в реакции, потоком

газа-носителя уносятся в хроматографическую колонку. В практике реакционной газовой хроматографии используется несколько схем взаимного расположения реактора, колонки и детектора. Реактор может быть помещен перед колонкой или после колонки перед детектором или между двумя детекторами. Разработаны и более сложные схемы с применением нескольких реакторов и колонок.

## **ЖИДКОСТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

До конца 50-х годов XX в. практическое значение жидкостной адсорбционной хроматографии было сравнительно невелико, и её развитие происходило медленно. С появлением в конце 50-х годов высокочувствительных методов детектирования и новых селективных адсорбентов на основе полимеров жидкостная адсорбционная хроматография стала высокочувствительным и селективным методом анализа многокомпонентных смесей в растворах. Её практическое значение возросло ещё больше, когда стали применять высокие давления.

Жидкостная адсорбционная хроматография основана на теории адсорбции из раствора. Адсорбционное равновесие между раствором и адсорбентом подчиняется уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра. Селективность адсорбции зависит от природы сил взаимодействия между адсорбирующимся веществом и адсорбентом. Эффективность хроматографической колонки зависит, главным образом, от процессов диффузии и массопередачи в обеих фазах.

С ростом линейной скорости движения подвижной фазы эффективность колонки падает.

### **Качественный и количественный анализ**

В жидкостной адсорбционной хроматографии, как и в газовой, идентификация веществ производится по характеристикам удержания, а количественный анализ основан на измерении высоты или площади хроматографического пика. Используется также анализ фракций раствора после хроматографической колонки различными химическими или физико-химическими методами.

## **ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан ещё в 1938 г. В методе ТСХ неподвижная твёрдая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2 – 3 см от края пластинки на стартовую линию наносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии (рис. 5.6). Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и переносит компоненты смеси с разной скоростью. Это приводит к их пространственному разделению.

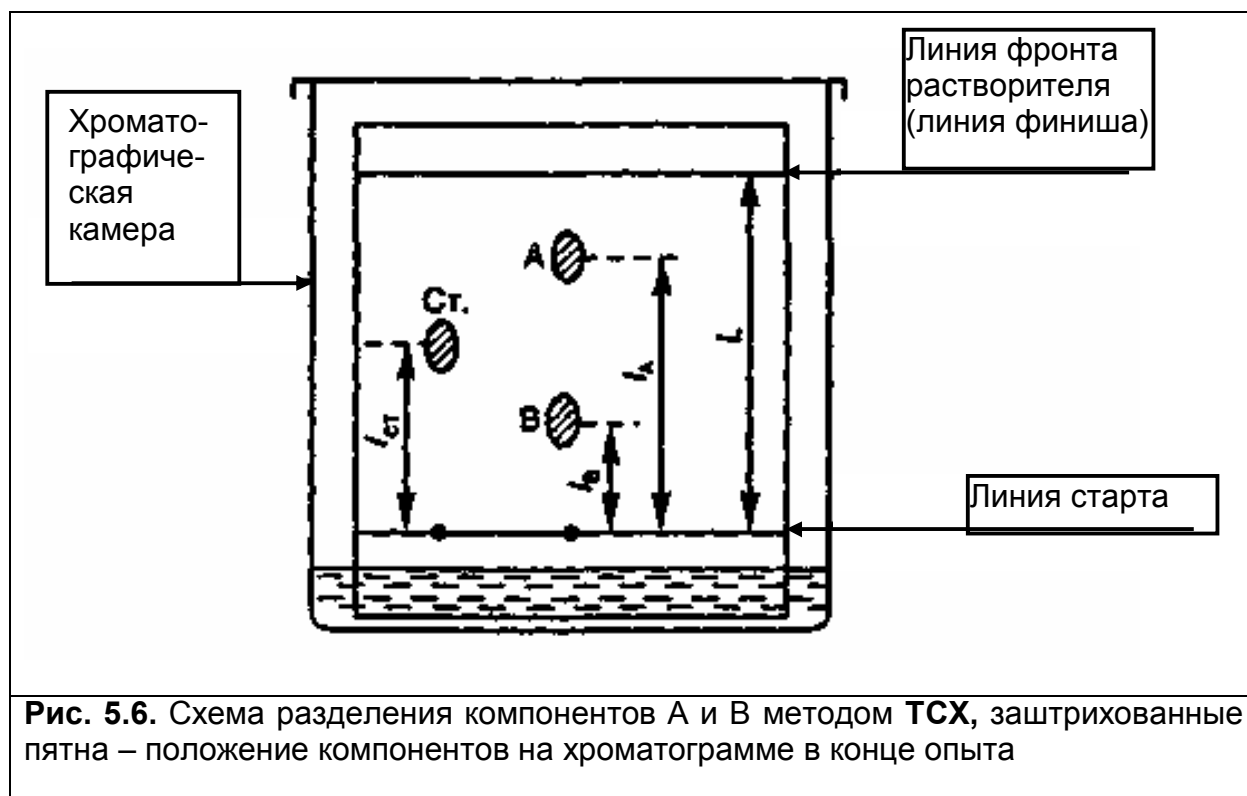
### **Основные характеристики ТСХ**

Схема ТСХ и экспериментально определяемые величины, которые характеризуют этот процесс, приведены на рис. 5.6.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью  $R_f$ , которая рассчитывается из экспериментальных данных (рис. 5.6) по уравнению:

$$R_f = \frac{X_1}{X_f},$$

где  $X_1$  — расстояние от стартовой линии до центра зоны пятна компонента на хроматограмме;  $X_f$  — расстояние, пройденное за это же время растворителем.



По смыслу определения  $R_f$  как свойство, характерное для данной системы, не должно зависеть от концентрации и других факторов. Однако, на  $R_f$  влияет качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество растворителя и другие факторы, не всегда поддающиеся достаточному контролю. Для учёта влияния этих факторов часто пользуются свидетелем – стандартным веществом с точно известным значением  $R_f$ . Стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносят на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и хроматографируют одновременно с анализируемой пробой (рис. 5.6).

### Основные элементы установок ТСХ

Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. Одно из достоинств пленки состоит в том, что она прозрачна примерно до 320нм и это позволяет проводить прямое фотометрирование многих веществ непосредственно в слое.

Сорбент может быть нанесен на подложку в виде пасты (закреплённый слой), или в виде тонкого порошка (незакреплённый слой), или быть приготовленным при обжиге силикагеля на стеклянной пластине.

В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и некоторые другие вещества с высокой адсорбционной способностью.

Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трёх компонентов. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов — водные буферные растворы, создающие определённое постоянное значение pH.

В восходящей хроматографии растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил. В нисходящей хроматографии растворитель перемещается сверху вниз под действием и капиллярных и гравитационных сил. Горизонтальная хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В круговой хроматографии в центр горизонтально установ-

ленной пластинки наносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

По окончании хроматографирования зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом.

При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. При обработке, например, парами йода чётко проявляются неопределённые соединения.

В физических способах проявления используется способность некоторых веществ светиться под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. Вещества, обладающие радиоактивным излучением, обнаруживаются методом радиоавтографии с помощью различных фотоматериалов (бумаги или пленки). После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

### Качественный анализ в ТСХ

Проще всего идентификация вещества может быть сделана, если пятно определяемого вещества имеет характерную окраску или определяемое вещество образует на хроматограмме окрашенное пятно под действием специального реактива. Однако число таких веществ, особенно органических, невелико, поэтому метод имеет ограниченное применение.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях  $R_f$ . Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако, она существенно зависит от условий определения. Самым надёжным является метод свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будет одинаковым, поэтому совпадение  $R_f$  компонента пробы и одного из свидетелей даёт основания для отождествления веществ с учётом возможных наложений. Несовпадение  $R_f$  интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента.

### Количественный анализ в ТСХ

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

Применяют также прямое спектрофотометрирование пластинки с помощью спектроденситометров. Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляют с пластинки и анализируют спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путём, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

В настоящее время ТСХ является одним из важных методов аналитической химии. Это непревзойденный метод анализа сложных смесей. Он прост по методике выполнения и аппаратуре, экспрессен, не требует для анализа больших количеств веществ.

## **ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Жидкостно-жидкостная хроматография, по сути, близка к газожидкостной хроматографии. На твёрдый носитель также наносится пленка жидкой фазы и че-

рез колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией или просто распределительной хроматографией. Жидкость, нанесённую на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, – подвижной жидкой фазой. Жидкостно-жидкостная хроматография может проводиться в колонке (колоночный вариант) и на бумаге (бумажная хроматография, или хроматография на бумаге).

### Колоночный вариант

Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями. Хотя в качестве подвижной фазы и неподвижной фазы выбираются растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную жидкую фазу предварительно насыщают неподвижной жидкой фазой. Для сохранения неизменного состава фаз применяют также метод химического закрепления неподвижной фазы на сорбенте. При этом используют взаимодействие растворителя с группами  $\text{OH}^-$  на поверхности носителя. Адсорбенты с закреплённой на их поверхности жидкой фазой выпускаются промышленностью.

Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители — силикагель, целлюлоза и др. и гидрофобные — фторопласт, тефлон и другие полимеры. Успешно развивается применение в жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии высокого давления.

### РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

Кроме обычных носителей, используемых для заполнения колонок, в распределительной хроматографии применяют специфический носитель, позволяющий обходиться вообще без колонки. Таким носителем является специальная хроматографическая бумага, а методика, основанная на её применении, получила название распределительной хроматографии на бумаге или распределительной бумажной хроматографии. Во многом она сходна с ТСХ.

Важной характеристикой в бумажной распределительной хроматографии, так же как и в ТСХ, является  $R_f = l/L$ , где  $l$  — смещение зоны компонента;  $L$  — смещение фронта растворителя. Методика определения  $R_f$  в бумажной хроматографии не отличается от соответствующей методики в ТСХ, основанной на измерениях в соответствии с рис. 5.6. В начальный момент времени хроматографируемая проба наносится на начальную (стартовую) линию бумажной полоски и подвергается действию подвижной фазы (растворителя). Если компоненты окрашены, через некоторое время на хроматограмме можно будет видеть отдельные цветные пятна. Первый компонент будет иметь  $R_{f1} = l_1/L$ , а второй компонент  $R_{f2} = l_2/L$  (рис. 5,6).

При идеальных условиях коэффициент  $R_f$  определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей, но не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов. В действительности коэффициент  $R_f$  в некоторой степени оказался зависящим от этих факторов и техники эксперимента. При достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси эти коэффициенты остаются вполне постоянными и могут быть использованы для идентификации компонентов смеси.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно берут органический растворитель, а в качестве неподвижной — воду. Ес-

ли вещество растворимо в органических растворителях, вода используется уже в качестве подвижной фазы, а органический растворитель является неподвижной фазой. Это так называемый метод обращенных фаз.

К растворителям обычно предъявляются следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги.

Индивидуальные растворители в распределительной хроматографии используют относительно редко. Чаще для этой цели употребляют смеси веществ, например:

- ◆ смесь бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым,
- ◆ насыщенные водные растворы фенола,
- ◆ насыщенные водные растворы крезол и др.,
- ◆ смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком и т. д.

Применение различных смесей растворителей позволяет плавно изменять  $R_f$  и тем самым создавать наиболее благоприятные условия разделения.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование производят дважды во взаимно противоположных направлениях: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на  $90^\circ$  и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет производить более тонкие разделения компонентов смеси.

Весьма эффективным оказалось сочетание хроматографии и электрофореза, т. е. получение электрофоретических хроматограмм на бумаге. Воздействие электрического поля можно использовать или одновременно с хроматографированием, или последовательно, т. е. сначала провести электрофорез, а затем хроматографирование.

Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии так же, как и в ТСХ, может быть установлен или по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, или по числовому значению  $R_f$  каждого компонента.

Количественные определения в распределительной, так же как и в тонкослойной хроматографии, выполняются или по хроматографическим характеристикам (площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски), или по методу вымывания. Нередко хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом: фотометрическим, полярографическим и т. д.

## **ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ**

Это своеобразный вид хроматографии, основанный на использовании различия в размерах молекул. Его называют также гель-фильтрацией или ситовой хроматографией. Неподвижной фазой в гель-хроматографии является растворитель, находящийся в порах геля, а подвижной — сам растворитель, т. е. и подвижную и неподвижную фазы составляет одно и то же вещество или одна и та же смесь веществ. Гель готовят на основе, например, декстрана, полиакриламида или других природных и синтетических соединений.

В процессе гель-хроматографирования могут быть отделены крупные молекулы, которые гелем не сорбируются, так как их размеры превышают размеры пор, от мелких, которые проникают в поры, а затем могут быть элюированы. Проводятся и более тонкие разделения, так как размеры пор можно регулировать, изменяя, например, состав растворителя и, как следствие, набухаемость геля. Гель-хроматография может быть выполнена в колоночном варианте и в тонкослойном.



Растворители гель-хроматографии должны растворять все компоненты смеси, смачивать поверхность геля и не адсорбироваться на ней.

Практическое применение гель-хроматографии связано, главным образом, с разделением смеси высокомолекулярных соединений, хотя нередко они используются для разделения и низкомолекулярных, так как разделение этим методом возможно при комнатной температуре.

## **ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Хотя явление, известное в настоящее время как ионный обмен, фактически было известно с середины прошлого века, широкое применение ионообменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников – так называемых ионообменных смол или ионитов.

Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокополимер, например поперечно-сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол. Известны также синтетические неорганические иониты. Однако органические ионообменные смолы имеют намного большее практическое применение.

### **Типы ионообменных смол**

В зависимости от знака разряда функциональных групп ионообменные смолы являются катионитами или анионитами. Катиониты содержат кислотные функциональные группы [ $-\text{SO}_3^-$ ;  $-\text{COO}^-$ ;  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$ ]. Каркас катионита, несущий фиксированные отрицательные заряды, заряжен отрицательно. Отрицательные заряды каркаса компенсируются положительными зарядами противоионов, так что в целом катионит остается электронейтральным. Однако противоионы, в данном случае катионы, в отличие от функциональных групп каркаса обладают подвижностью и могут переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество ионов из раствора.

Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные  $-\text{NR}_3^+$ , третичные  $-\text{NR}_2\text{H}^+$  или первичные  $-\text{NH}_3^+$  аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы. Анионообменные смолы получают также путём проведения реакций полимеризации или поликонденсации.

Амфотерные иониты или амфолиты способны осуществлять одновременный обмен и катионов, и анионов. Биполярным, или амфотерным, ионитом является продукт поликонденсации диэтилентриамина, фенола и формальдегида, так как в его состав наряду с аминогруппами входят слабокислотные фенольные группы. Амфотерными и комплексообразующими свойствами обладают смолы, содержащие остатки комплексонов, например ЭДТА.

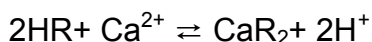
Важной характеристикой ионообменника является его обменная ёмкость, определяемая в первом приближении числом функциональных групп каркаса и степенью их ионизации при данном pH раствора. Обменную ёмкость ионита численно можно выразить количеством молей эквивалента противоиона на единицу массы или объёма смолы. В аналитической химии ёмкость ионита обычно выражают количеством молей эквивалента обменивающегося иона на 1 г сухой смолы в  $\text{H}^+$ -форме для катионита и  $\text{Cl}^-$  или  $\text{OH}^-$  форме для анионита.

### **Ионообменное равновесие**

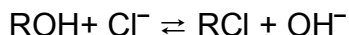
Взаимодействие ионообменной смолы с раствором электролита включает несколько процессов:

- ☞ собственно ионный обмен;
- ☞ физическая абсорбция ионов и молекул на смоле;
- ☞ набухание смолы за счёт поглощения растворителя и проникновения электролита внутрь смолы.

Процесс собственно ионного обмена протекает в эквивалентных количествах. Если, например, катионит в водородной форме  $RH$  ввести в раствор, содержащий ионы  $Ca^{2+}$ , в системе установится равновесие:



Это значит, что в растворе появятся ионы водорода, а эквивалентное количество ионов  $Ca^{2+}$  будет поглощено катионитом. Аналогичный процесс обмена имеет место при взаимодействии раствора, содержащего, например, хлорид-ионы, с анионитом  $RON$ :

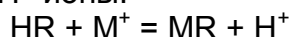


### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

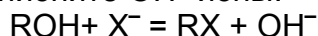
Методы ионообменной хроматографии используются преимущественно для разделения ионов. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

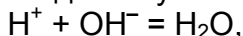
Большое практическое значение имеет основанный на ионном обмене процесс деминерализации воды. Сущность его заключается в следующем. Солевой раствор или вода, предназначенная для деминерализации, обрабатывается одновременно катионитом в  $H^+$ -форме и анионитом в  $OH^-$ -форме. В результате обмена на катионите в растворе появятся  $H^+$ -ионы:



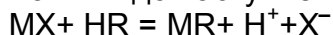
а в результате обмена на анионите  $OH^-$ -ионы:



Но ионы  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе взаимодействуют:



В результате этого равновесие ионного обмена смещается практически полностью вправо. При этом полностью извлекаются ионы из раствора, получают чистую деминерализованную воду. Такая вода используется в лабораториях вместо дистиллированной. Ионообменные процессы применяются также для перевода в раствор малорастворимых соединений. Для этого взвесь малорастворимой соли  $MX$  следует обработать ионитом  $HR$  до наступления равновесия:



и десорбировать  $M^+$  с ионита подходящим растворителем. Возможность растворения будет, очевидно, определяться сродством ионов ионита к иониту и растворимостью  $MX$ . В настоящее время известны методики растворения с помощью ионного обмена таких осадков, как  $BaSO_4$ ,  $AgCl$  и др.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ЛЕКЦИЯ 1</b> .....	1
КЛАССИФИКАЦИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ .....	1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ .....	3
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ТИТРОВАНИЯ .....	3
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ .....	4
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ .....	4
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	5
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	6
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ) .....	6
Прямая потенциометрия .....	10
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	11
<b>ЛЕКЦИЯ 2</b> .....	14
Вольтамперометрические методы анализа .....	14
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ .....	14
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ ПОТЕНЦИАЛА И СИЛОЙ ТОКА .....	14
УРАВНЕНИЕ ИЛЬКОВИЧА. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	18
Схема полярографической установки .....	18
ПРЯМАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ .....	20
Количественный полярографический анализ .....	20
Метод добавок .....	21
Особенности полярографии органических соединений .....	22
Модифицированные вольтамперометрические методы .....	23
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	24
Типы кривых амперометрического титрования .....	24
Биамперометрическое титрование (титрование с двумя индикаторными электродами) .....	26
<b>ЛЕКЦИЯ 3</b> .....	28
Кондуктометрический анализ. Теоретические основы метода. ...	28
Аппаратура .....	29
ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ .....	30
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	30
Типы кривых кондуктометрического титрования. ....	30
Реакции образования осадков .....	32
ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	32
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ .....	33
Понятия об электрогравиметрических методах анализа .....	34
<b>ЛЕКЦИЯ 4</b> .....	35
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	35

<b>МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕРЕНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВОМ СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: КОЛОРИМЕТРИЯ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ. СУЩНОСТЬ, ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ.</b>	<b>36</b>
<b>СВОЙСТВА И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ .....</b>	<b>37</b>
<b>ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ (ЗАКОН БУГЕРА) .....</b>	<b>38</b>
<b>МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ .....</b>	<b>40</b>
<b>МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ .....</b>	<b>41</b>
<b>ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ .....</b>	<b>42</b>
<b>НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>	<b>43</b>
<b>ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ .....</b>	<b>44</b>
<b>ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....</b>	<b>45</b>
<b>КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....</b>	<b>45</b>
<b>ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....</b>	<b>46</b>
<b>РЕФРАКТОМЕТРИЯ .....</b>	<b>47</b>
<b>ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ.....</b>	<b>49</b>
<b>ПОЛЯРИМЕТРИЯ .....</b>	<b>51</b>
<b>ЛЕКЦИЯ 5. ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>53</b>
<b>СОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВА – ОСНОВА ХРОМАТОГРАФИИ .....</b>	<b>53</b>
<b>ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>57</b>
<b>Хроматографические колонки и детекторы.....</b>	<b>57</b>
<b>Количественный анализ .....</b>	<b>59</b>
<b>Аналитическая реакционная газовая хроматография.....</b>	<b>59</b>
<b>ЖИДКОСТНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>60</b>
<b>Качественный и количественный анализ .....</b>	<b>60</b>
<b>ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....</b>	<b>60</b>
<b>Основные элементы установок ТСХ .....</b>	<b>61</b>
<b>Качественный анализ в ТСХ.....</b>	<b>62</b>
<b>Количественный анализ в ТСХ.....</b>	<b>62</b>
<b>ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>62</b>
<b>Колоночный вариант .....</b>	<b>63</b>
<b>РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ.....</b>	<b>63</b>
<b>ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>64</b>
<b>ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....</b>	<b>65</b>