

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

*А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова,
Н.Е. Кондратьева, М.В. Успенская*

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДАМ АНАЛИЗА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ,
СПЕКТРАЛЬНЫЕ**

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
ЧАСТЬ 1**

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова,
Н.Е. Кондратьева, М.В. Успенская**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ,
СПЕКТРАЛЬНЫЕ**

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
ЧАСТЬ 1**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург
2016**

Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Кондратьева Н.Е., Успенская М.В. Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика. Часть I: Учебное пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 187 с.

Изложены теоретические основы хроматографических, электрохимических и спектральных методов по курсу «Основы физико-химических методов анализа». По каждому разделу приведен комплекс лабораторных работ, предложены контрольные вопросы, основная и дополнительная литература.

Предназначено для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлениям 16.03.01, 18.03.02, 19.03.01.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии, протокол № 2 от 25.01.2016 года



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© Нечипоренко А.П., 2016

© Орехова С.М., 2016

© Кондратьева Н.Е., 2016

© Успенская М.В., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание является первой частью практикума, теоретический материал и лабораторные работы которого соответствуют новым образовательным стандартам программы по курсу «Физико-химические методы анализа» для университетов страны и других высших учебных заведений химического профиля.

Основной задачей первой общеобразовательной части практикума «Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа», представленной тремя разделами, является ознакомление учащихся с теоретическим материалом, содержащим полную информацию, необходимую для осмысленного экспериментального выполнения лабораторных работ по классическим хроматографическим, электрохимическим и спектроскопическим методам анализа.

Во второй части руководства – «Спецпрактикум по физико-химическим методам анализа» представлен теоретический и экспериментально-методический материал, необходимый для проведения индивидуальных ознакомительных и исследовательских работ по методам электронной и ИК-спектроскопии отражения, люминесцентной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рефрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, кинетической рН-метрии и индикаторного метода исследования кислотно-основных свойств функциональных группировок на поверхности твердофазных систем.

Индивидуальный характер спецпрактикума определяется направленностью выпускных и научных работ студентов. Его необходимость диктуется более широким использованием в практике научных и производственных аналитических лабораторий разнообразных физических и физико-химических методов, оснащенных новым современным оборудованием, которые не нашли своего отражения в первой части издания.

Спецпрактикум создан на базе курсов лекций и методических разработок, подготовленных преподавателями кафедры Информационных технологий топливно-энергетического комплекса факультета лазерной и световой инженерии Санкт-Петербургского НИУ ИТМО и тематически представлен семью разделами.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические методы анализа (ФХМА) – это обширная группа методов, в которых количественный анализ проводят с применением измерительных приборов. Поэтому ФХМА часто называют инструментальными методами. Необходимость в их развитии возникла в 60-е годы

прошлого столетия в связи с потребностями таких отраслей промышленного производства как микроэлектроника, полупроводниковая техника, катализ определять очень низкие количества веществ, недоступные традиционным химическим методам анализа (гравиметрия и титриметрия). Несмотря на высокую точность, классическим методам анализа не хватало чувствительности для определения примесей и следовых количеств некоторых веществ на фоне больших содержаний основного вещества. Чувствительность ФХМА составляет $10^{-5} - 10^{-6} \%$, а в некоторых случаях достигает $10^{-12} \%$.

Другим важным достоинством ФХМА является *экспрессность* – быстрота выполнения анализа и получения результатов, что часто дает большой экономический эффект помимо сокращения времени и трудозатрат. Кроме того, многие приборы позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии, проводить их контроль на протяжении всего технологического цикла.

Основным недостатком методов ФХМА является необходимость эталонов, стандартных образцов, стандартных растворов и градуировочных графиков. Однако следует отметить, что традиционные химические методы, на фоне современного аналитического приборостроения, не утратили своей значимости благодаря высокой точности, надежности и доступности. Они незаменимы там, где требуется высокая точность анализа, и нет ограничений по времени и величине массо-пробы. Более того, эталоны для ФХМА изготавливаются с помощью традиционных химических методов анализа. В арбитражном суде также предпочтительной является высокая точность химических методов. И в этом проявляется неразрывная связь ФХМА и химических методов анализа.

Методы ФХМА очень широко применяются в современных аналитических лабораториях различных отраслей науки и промышленности для получения информации о качестве сырья и продукции на всех стадиях ее производства.

Классификация физико-химических методов анализа

Общее число физико-химических методов довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующее:

1. *Электрохимические методы* – основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов, силы тока и других электрохимических или электрофизических параметров анализируемой системы.

2. *Спектральные методы* – основаны на измерении различных эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением и ка-

кого-либо спектрального параметра (длина волны, частота колебаний, энергия). Эта группа методов является наиболее обширной и важной по практическому значению

3. Хроматографические методы разделения и анализа – основаны на процессах адсорбции (абсорбции) и десорбции определяемого вещества. Широко используются и незаменимы при разделении близких по свойствам компонентов сложных смесей (аминокислоты, моносахариды, жирные кислоты и др.). Аналитическим параметром, в данном случае, является положение хроматографического пика на хроматограмме.

Инструментально измеряемый параметр, который функционально связан с концентрацией или содержанием определяемого компонента (*аналита*) и по которому в дальнейшем проводят анализ, называется *аналитическим сигналом* – это качественная характеристика метода. Количественной характеристикой является интенсивность аналитического сигнала.

Основные приемы, используемые при анализе в методах физико-химического анализа

Во всех физико-химических методах анализа применяются два основных методических приема: метод прямых измерений и титрования (метод косвенных измерений).

Прямые методы – в них используется зависимость величины аналитического сигнала от природы анализируемого вещества (*аналита*) и его концентрации. Связь интенсивности аналитического сигнала (I) с концентрацией вещества имеет различный характер. Чаще всего эта зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = kC, \quad (1)$$

где k – константа, C – концентрация. Именно она и составляет основу количественного аспекта ФХМА.

Наибольшее распространение в аналитической практике прямых методов получили три способа количественного определения при использовании ФХМА:

1. **Метод градуировочного графика.** В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала для серии стандартных растворов с разной концентрацией определяемого вещества и строится градуировочный график в координатах $I = f(C)$. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность аналитического сигнала для анализируемой пробы (задача) с неизвестным содержанием аналита – I_x и по градуировочному графику находится его концентрация C_x .

2. **Метод добавок.** В данном случае сначала измеряется интенсивность аналитического сигнала анализируемой пробы (задача) – I_x , затем в

пробу вводится известный объём стандартного раствора с концентрацией $C_{ст}$ и снова измеряется интенсивность сигнала – $I_{(x + ст)}$. Исходя из формулы (1):

$$I_x = kC_x, \text{ а}$$

$$I_{(x + ст)} = k(C_x + C_{ст}),$$

тогда концентрация определяемого вещества находится по уравнению:

$$C_x = \frac{C_{ст}I_x}{I_{(x+ст)} - I_x}.$$

3. *Метод молярного свойства.* Здесь также измеряется интенсивность аналитических сигналов для нескольких (2 – 3) стандартных растворов. Молярное свойство « k » рассчитывается как средняя величина всех измерений по формуле:

$$k = \frac{I}{C}.$$

В результате, получается интенсивность сигнала, пропорциональная 1 моль вещества. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению

$$C_x = \frac{I_x}{k}$$

рассчитывается концентрация анализируемого компонента.

Косвенные методы. В этой группе методов измеряют изменение интенсивности регистрируемого физического (физико-химического) параметра анализируемой системы в процессе титрования и строят кривую титрования в координатах

$$I = f(V),$$

где V – объём прилитого титранта. Концентрация вещества находится по объёму титранта в точке эквивалентности, который в методах объемного анализа является аналитическим сигналом. По этой причине методы титриметрии в ФХМА получили название косвенных методов.

1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА (ХРОМАТОГРАФИЯ)

1.1. Общие положения и классификация методов хроматографии

В современной аналитической практике преобладают методы разделения смесей, основанные на различном распределении компонентов между двумя несмешивающимися средами, из которых одна фаза подвижна, а другая неподвижна. К этим методам относится хроматография, представляющая собой физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей и близких по свойствам веществ.

Хроматографический анализ открыт русским ученым ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1903 г. Он впервые применил вариант жидкостной адсорбционной хроматографии для анализа растительного пигмента и показал, что хлорофилл – это не индивидуальное соединение, а смесь двух веществ, которые, разделяясь на колонке, заполненной мелом, дали оливково-зеленое и темно-зеленое кольца.

М.С. Цвет назвал полученную при разделении разноцветную картину *хроматограммой*, а сам метод – хроматографическим адсорбционным анализом или *хроматографией*. Название было подобрано очень осторожно, если учесть, что слово «хроматография» в переводе с греческого означает «цветопись», то есть, с одной стороны, говорит о разделении окрашенных веществ, а с другой – напоминает об имени изобретателя метода.

Работы М.С. Цвета послужили фундаментом для развития остальных видов хроматографии при разделении как окрашенных, так и неокрашенных соединений, осуществляемых в любых средах. Такие достоинства как универсальность, экспрессность и чувствительность делают хроматографию важнейшим аналитическим методом, особенно в анализе органических веществ.

Основой хроматографических методов является процесс многократного повторения актов сорбции и десорбции вещества при его перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной. В качестве подвижной фазы используется газ-носитель или жидкость, в качестве неподвижной – твердое вещество или жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель.

Сорбция – это физико-химический процесс поглощения вещества, находящегося в жидкой или газовой фазе, другим веществом – твердым или жидким поглотителем, называемым *сорбентом*. Сорбция происходит на неподвижной фазе и подразделяется на *адсорбцию* (поглощение поверхностью твердой фазы – *адсорбентом*) и *абсорбцию* (поглощение объемом жидкой фазы – *абсорбентом*). Обратный процесс называется *десорб-*

цией и осуществляется подвижной фазой. Вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называется *адсорбатом*, вещество, поглощенное жидкой неподвижной фазой – *абсорбатом*.

Методы хроматографии можно классифицировать по разным признакам: технике проведения эксперимента, условиям проведения эксперимента, агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и т. д.

По технике проведения эксперимента методы подразделяются на колоночную и плоскостную (планарную) хроматографию.

В колоночном варианте разделение проводят на хроматографических колонках, заполненных сорбентом. Плоскостная хроматография подразделяется на бумажную и тонкослойную. В бумажной хроматографии роль твердой фазы выполняет хроматографическая бумага, обработанная специальным образом. В тонкослойной хроматографии разделение проводят в тонком слое мелкодисперсного сорбента, нанесенного на инертную подложку (носитель) – стеклянную или пластмассовую пластинку.

По условиям проведения эксперимента хроматография бывает статической и динамической. При проведении адсорбции в статических условиях навеску сорбента вносят в анализируемый раствор и выдерживают при непрерывном встряхивании, а затем анализируют жидкую фазу на остаточное содержание в ней адсорбата. Хроматографический анализ в динамических условиях проводят, пропуская разделяемую смесь компонентов в потоке жидкой или газовой фазы через слой сорбента, помещенного в колонку.

По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы подразделяются на:

– газо-адсорбционные и жидкостно-адсорбционные, где неподвижной фазой является твердый сорбент, а подвижной – газ или жидкость. Приставка газо- или жидкостно- определяется агрегатным состоянием подвижной фазы;

– газо-жидкостные и жидкостно-жидкостные, в этом случае неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность инертного твердого носителя.

По процессам, лежащим в основе разделения. В этом случае процессы, лежащие в основе разделения, определяют агрегатное состояние неподвижной фазы. В основе хроматографических методов, где неподвижной является твердая фаза, лежат процессы адсорбции и методы называются методами адсорбционной хроматографии. Методы, в которых неподвижная фаза находится в жидком состоянии, называются методами распределительной хроматографии. Разделение смесей веществ этими методами основано на различии коэффициентов распределения определяемых веществ между двумя фазами (например, между двумя несмешивающимися жидкостями).

Адсорбционная хроматография – старейший хроматографический метод – основан на различии в равновесном распределении компонентов смеси между сорбентом и подвижной фазой. Это распределение зависит от характера и прочности адсорбции каждого компонента, которые, в свою очередь, определяются природой адсорбента, адсорбируемого вещества и подвижной фазы.

При постоянной температуре адсорбция увеличивается с ростом концентрации раствора или давления газа. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции* (рисунок 1.1.1.).

Математически эта зависимость может быть выражена уравнением И. Лэнгмюра:

$$n_x = n_{\max} \frac{bC}{1 + bC},$$

где n_x – равновесное количество вещества, адсорбированного на поверхности сорбента в любой точке изотермы, моль; n_{\max} – максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте, моль; b – постоянная, C – концентрация вещества в исходном растворе до сорбции, моль/л.

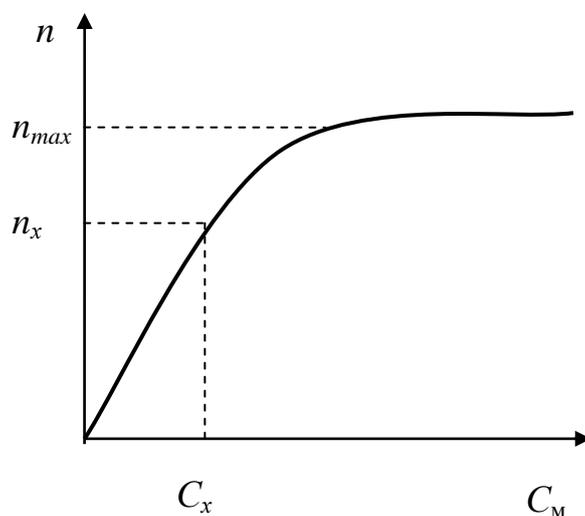


Рисунок 1.1.1 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра

По Лэнгмюру на поверхности твердого тела имеется некоторое определенное число мест (активных центров) с минимальной энергией – n_{\max} . На этих местах могут адсорбироваться ионы или молекулы из раствора или газа. В области небольших концентраций изотерма линейна. Из рисунка 1.1.1 следует, что существует предел адсорбции, то есть увеличение

концентрации раствора не приводит к дальнейшему увеличению количества адсорбированного вещества.

Количество адсорбированного вещества определяется не только его концентрацией, но и сродством к сорбенту. При адсорбции нескольких веществ, проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних сорбированных веществ, другими, обладающими большим сродством, хотя и имеющими, может быть, меньшую концентрацию.

Распределительная хроматография. Разделение компонентов смеси в данной группе методов связано с распределением их между двумя несмешивающимися жидкостями и характеризуется концентрационным D_c или массовым D_m коэффициентами распределения:

$$D_c = \frac{[A]_1}{[A]_2} \quad \text{и} \quad D_m = \frac{m(A)_1}{m(A)_2},$$

где $[A]_1, [A]_2$ – концентрации вещества А в двух несмешивающихся жидких фазах; $m(A)_1, m(A)_2$ – массы вещества А в этих фазах.

Хроматографические методы широко применяют как в качественном, так и в количественном анализе для отделения примесей и получения химически чистых препаратов, для разделения и выделения компонентов неорганических и органических сложных смесей. С их помощью определяют очень многие анионы (галогенидов, нитрата, нитрита, сульфата, ацетата и т.д.) и катионы, главным образом щелочных и щелочно-земельных металлов, в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности; в клинических исследованиях, в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, почвы, водных бассейнов). Хроматографические методы незаменимы при разделении органических соединений, близких по структуре и свойствам и относятся к числу наиболее распространенных. Они просты по аппаратному оформлению, высокочувствительны и эффективны – в течение нескольких минут можно разделить смесь из 10-20 компонентов.

Контрольные вопросы

1. В чем суть методов хроматографии?
2. Что такое адсорбция, адсорбент, адсорбат, абсорбция, абсорбент, абсорбат?
3. Классификация методов по технике и способу проведения эксперимента.
4. Какие процессы лежат в основе классификации методов по агрегатному состоянию фаз?

5. В чем различие методов адсорбционной и распределительной хроматографии?

6. Графическое и математическое выражение изотермы адсорбции. Ее анализ.

7. Применение хроматографических методов.

2. Ионообменная хроматография. Жидкостная хроматография

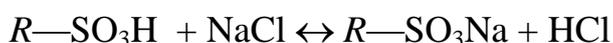
Ионообменная хроматография относится к группе методов классической жидкостной хроматографии, в которых подвижной фазой является жидкость. Она основана на различной способности веществ к ионному обмену. В ионообменной хроматографии неподвижной фазой служит твердый адсорбент, способный обменивать свои функциональные группировки на ионы, находящиеся в подвижной фазе.

В качестве адсорбентов используются различные материалы: природные неорганические (глина, песок) и органические (целлюлоза), но, главным образом, синтетические органические смолы – *иониты*. Все иониты – нерастворимые высокомолекулярные полимеры, устойчивые к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей, набухают в водных растворах. Их каркас (матрица) состоит из высокополимерной пространственной сетки углеродородных цепочек (R), на которой закреплены функциональные группы (A), несущие положительный или отрицательный заряд. При контакте с водным раствором ионы, входящие в состав ионита, могут стехиометрически замещаться присутствующими в растворе ионами. Этот обратимый процесс называется реакцией ионного обмена и описывается уравнением



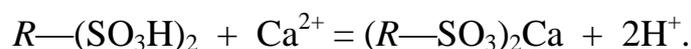
где A и B – ионы, имеющие заряды одного знака, R – органическая полимерная матрица.

В зависимости от знака заряда функциональных групп на поверхности, ионообменники подразделяются на катиониты, аниониты и иониты смешанного типа. Катиониты содержат кислотные функциональные группы ($-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_3H$ и др.). Сильнокислыми являются катиониты, содержащие сульфогруппу – (SO_3H), а слабокислыми – содержащие карбоксильную группу ($-COOH$). Все катиониты способны замещать ионы водорода на другие катионы



Если равновесие полностью смещено влево, говорят, что смола находится в H^+ -форме, а если вправо – то в Na^+ -форме.

Процесс ионного обмена протекает стехиометрически. Если катионит в H^+ -форме ввести в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , в системе установится равновесие:



То есть в растворе появятся ионы водорода, а эквивалентное количество ионов Ca^{2+} будет поглощено катионитом.

Анионообменные смолы (аниониты) представляют собой многоатомные основания с функциональными группами, способными к обмену на анионы. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $-NR_3^+$, третичные $-NR_2H^+$ или первичные $-NH_3^+$ аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы, например,



Бифункциональные иониты несут на своей поверхности оба типа функциональных групп – основные и кислотные, способные к обмену на анионы и катионы

Состояние равновесия химической реакции ионного обмена на ионите характеризуется термодинамической константой равновесия (константой ионного обмена)

$$K_{B/A}^o = \frac{[B]_{и} f_B [A]_p \gamma_A}{[A]_{и} f_A [B]_p \gamma_B},$$

где $[A]_{и}$, $[B]_{и}$ – концентрации ионов А и В в ионите; $[A]_p$, $[B]_p$ – концентрации ионов в растворе; f_A , f_B – коэффициенты активности ионов А и В в фазе ионита; γ_A , γ_B – коэффициенты активности ионов А и В в растворе.

Концентрационная константа равновесия, называемая коэффициентом селективности,

$$\frac{[A]_p}{[A]_{и}} = \frac{K_{B/A} [B]_p}{[B]_{и}}$$

является изотермой ионного обмена и характеризуется прямолинейной зависимостью, выходящей из начала координат. Отклонение от прямолинейности указывает на отклонение реакции ионного обмена от закона действующих масс.

Коэффициент распределения (K_d) – характеризует распределение иона А между фазой ионита и раствором. Он равен отношению количества или масс иона в растворе и ионите, приходящихся на 1 мл раствора и 1 г сухой смолы:

$$K_d = \frac{m(A)_p m_{и}}{m(A)_и V_p},$$

где $m(A)_p$, $m(A)_и$ – масса иона в растворе и ионите, $m_{и}$ – масса ионита, V_p – объем раствора.

Величина коэффициента распределения зависит от сродства иона с данной ионообменной смолой, а сродство прямо пропорционально заряду гидратированного иона и обратно пропорционально его радиусу. Можно сравнивать K_d разных ионов и для каждой смолы получать ряд селективности.

Ионный обмен может осуществляться как в статических, так и в динамических условиях. В соответствии с этим ионообменная хроматография подразделяется на *адсорбционную* и *элюентную* ионообменную хроматографию. Наиболее широко для разделения и концентрирования веществ используется динамический вариант жидкостной колоночной хроматографии. Разделение компонентов проводят на *хроматографических колонках* (рисунок 1.2.1).

Колонка представляет собой металлическую, стеклянную или полимерную трубку длиной 10 – 30 см и диаметром 1 см и более, заполненную твердым адсорбентом (адсорбционная хроматография) или жидкостью, нанесенной на твердый носитель (жидкостно-жидкостная хроматография). Через такую колонку «фильтруют» раствор смеси ионов, которые поглощаются сорбентом. Поглощенные ионы затем могут быть отдельно и последовательно вымыты из колонки подходящими реагентами.

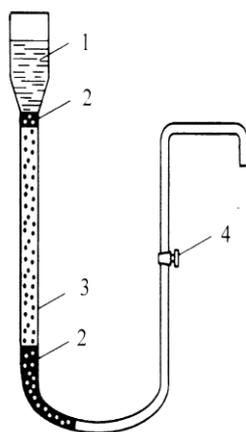


Рисунок 1.2.1 – Ионообменная колонка
1 – жидкая фаза; 2 – стекловата;
3 – твердая фаза – ионит; 4 – кран

По сравнению со статическим, динамический метод отличается значительно более высокой эффективностью за счет многократного повторения процессов сорбции и десорбции разделяемых ионов по мере фильтрования раствора через колонку. Достижению равновесного состояния способствуют малые размеры зерен ионита, низкая скорость протекания раствора, повышенная температура.

Разделение компонентов смесей на хроматографических колонках можно проводить тремя способами: фронтальным, вытеснительным и элюентным анализом. *Фронтальный анализ* предусматривает непрерывный ввод в колонку разделяемой смеси. При этом первым из колонки выходит компонент, обладающий самым малым сродством к неподвижной фазе и поэтому слабее на нем удерживающийся. *При проведении вытеснительного анализа* сначала в колонку вводят разделяемую смесь, а затем подают раствор вещества, обладающего наибольшим сродством к неподвижной фазе по сравнению с компонентами смеси. По мере продвижения смеси через колонку компоненты вытесняют друг друга из неподвижной фазы в соответствии с их сродством и по очереди выходят из колонки.

Чаще всего применяют *элюентный анализ*, так как он не имеет недостатков фронтального и вытеснительного анализов, не всегда позволяющих получить полное разделение компонентов смеси. В этом методе порцию раствора образца в подвижной жидкости вводят в верхнюю часть колонки, а затем пропускают через колонку чистую подвижную фазу. Разделение этим способом основано на том, что отдельные компоненты образца имеют разное сродство с подвижной и неподвижной фазами и по мере продвижения растворителя по колонке происходит распределение и перераспределение компонентов между фазами.

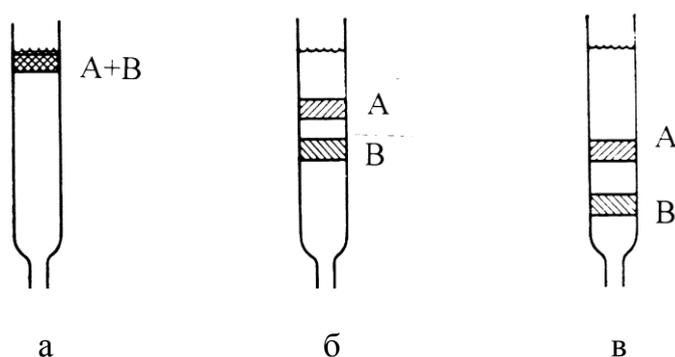


Рисунок 1.2.2 – Движение полос при хроматографическом разделении на колонке смеси двух ионов А и В
 а – после ввода разделяемой смеси в колонку;
 б – частичное элюирование компонентов А и В;
 в – после длительного элюирования

Растворитель, проходящий через колонку и вымывающий компоненты, называется *элюентом*, а процесс вымывания из колонки адсорбированного вещества – *элюированием*. Раствор, выходящий из колонки – *элюат*. В результате компоненты перемещаются по колонке с разной скоростью и разделяются на полосы (рисунок 1.2.2), которые продвигаются к выходу из колонки.

Часто для повышения эффективности разделения применяют последовательное вымывание компонентов разделяемой смеси разными элюентами или одним и тем же элюентом, но разной концентрации. Отдельные порции элюата собирают в колбы, проводят количественное определение разделенных компонентов любым подходящим методом и строят

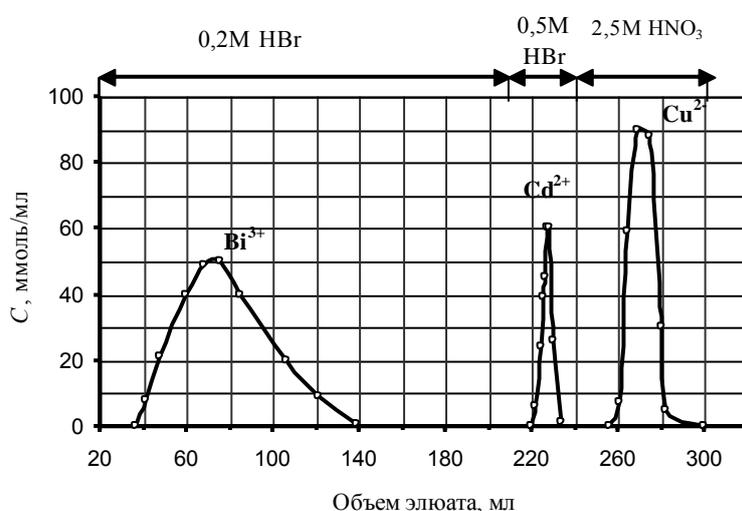


Рисунок 1.2.3 – Разделение ионов висмута, кадмия и меди методом ионообменной хроматографии

для них выходную кривую, *хроматограмму* – графическое изображение распределения концентрации разделяемых веществ в последовательных порциях элюата, как показано на рисунке 1.2.3.

В приведенном примере ионы Bi^{3+} и Cd^{2+} были вымыты раствором HBr , но разделение осуществлено с использованием растворов HBr разной концентрации (0,2 и 0,5 М). Ионы Cu^{2+} извлекались из сорбента 2,5 М раствором HNO_3 .

Важной характеристикой ионообменника является его *обменная ёмкость* (ОЕ), определяемая числом функциональных групп его каркаса и степенью их ионизации при данном значении рН раствора. Обменную ёмкость ионита выражают количеством молей эквивалента функциональных группировок на единицу массы или объема сухой смолы (моль/г):

$$\text{ОЕ} = v_{\text{иона}}/m_{\text{ионита}}$$

Ёмкость, найденную в статических условиях, когда навеску смолы помещают в раствор насыщающего иона достаточной концентрации и вы-

держивают при встряхивании до полного насыщения, называют *статической обменной емкостью* (СОЕ).

Величину емкости, полученную в динамических условиях при пропускании насыщающего раствора через колонку с ионитом, называют *динамической обменной емкостью* (ДОЕ). Эта емкость ионита оценивается по «проскоку» – первому появлению следов насыщающего иона в вытекающем растворе.

Полная обменная емкость (ПДОЕ) находится по полному насыщению ионита данным ионом. При этом его концентрация на выходе из колонки должна быть равна концентрации на входе.

В настоящее время хроматограммы разделяемых смесей получают с помощью специальных приборов – *хроматографов* (рисунок 1.2.4) самой различной степени сложности, от наиболее простых до приборов, снабженных микропроцессорами и компьютерами, которые контролируют заданные рабочие параметры и автоматически обрабатывают полученные данные, при необходимости позволяя отобрать фракцию любого компонента после разделения смеси.

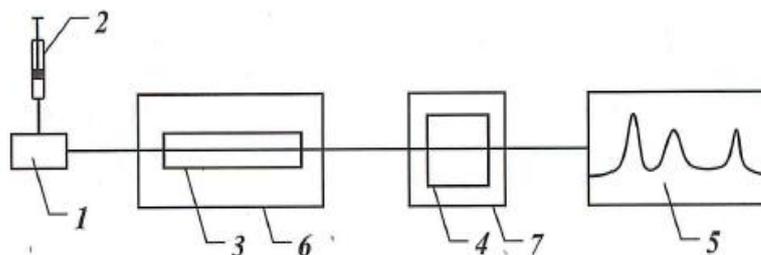


Рисунок 1.2.4 – Принципиальная блок-схема хроматографа:
1 – устройство ввода подвижной фазы; 2 – дозатор для ввода анализируемой смеси; 3 – хроматографическая колонка; 4 – детектор;
5 – регистрирующее устройство; 6,7 – термостатируемые зоны

Основным узлом хроматографа любого типа является хроматографическая колонка (3), заполненная сорбертом. На состав выходящего из нее элюата реагирует детектор (4) – хроматографический датчик, фиксирующий изменение того или иного контролируемого свойства выходящей из колонки смеси и преобразующий его в электрический сигнал, который передается на регистрирующее устройство (5) – самописец, дисплей компьютера.

В хроматографии применяются различные детекторы. Наиболее распространенными в газовой хроматографии являются универсальные детекторы по теплопроводности (катарометры). В жидкостной хроматографии чаще используют спектрофотометрические, люминесцентные и электрохимические детекторы.

Применение в качестве элюента жидкости позволяет анализировать

смеси практически всех растворимых веществ, в том числе и тех, которые не могут быть проанализированы методами газовой хроматографии из-за высоких температур кипения (испарения) и термической неустойчивости. Если на выходе из колонки жидкостного хроматографа поместить детектор, реагирующий на изменение концентрации растворенных веществ смеси в элюате, и регистрировать ее изменение во времени, то получится хроматограмма (рисунок 1.2.5), каждый пик которой соответствует отдельному компоненту (*аналиту*), а площадь каждого пика (или его высота) характеризует относительное содержание данного компонента в анализируемой пробе.

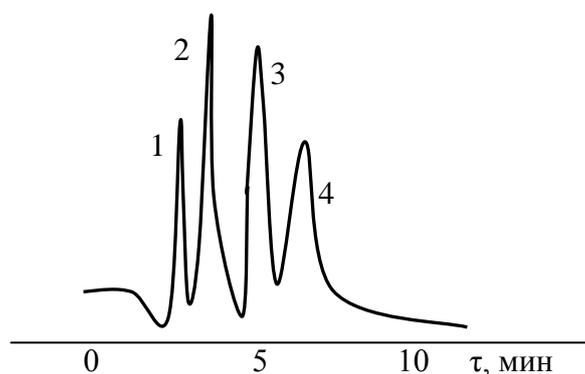


Рисунок 1.2.5 – Разделение фенолов методом жидкостной хроматографии: 1 – пик растворителя; 2 – фенол; 3 – *p*-бромфенол; 4 – 2,4-дибромфенол

На рисунке 1.2.5 показано разделение фенола и его производных методом жидкостной хроматографии. При хроматографировании органических веществ порядок элюирования компонентов смеси определяется их молекулярными массами. Первый пик на хроматограмме отвечает выходу из колонки чистого элюента.

Наиболее успешно современную жидкостную хроматографию используют для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров, смесей органических соединений, пестицидов, лекарственных препаратов, витаминов, нуклеиновых кислот, гормонов, и др. биологически важных соединений.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность ионообменной хроматографии?
2. Что такое иониты и каков принцип их классификации?
3. Фронтальный и вытеснительный способы анализа, их суть.
4. Основы и преимущества элюентного метода анализа.

5. Что такое выходная хроматографическая кривая, каковы её характеристики и назначение?
6. Как определяется: а) статическая обменная емкость ионита;
б) динамическая емкость ионита и полная обменная динамическая емкость?
7. Принципиальная блок-схема и основные узлы хроматографа.

1.3. Газовая хроматография

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используется газ-носитель (гелий, аргон, азот, водород и др.). В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на газо-адсорбционную (ГАХ) и газо-жидкостную (ГЖХ). Неподвижной фазой в газо-адсорбционной хроматографии является полярный или неполярный твердый адсорбент, а в газо-жидкостной – слой нелетучей жидкости, нанесенный на поверхность частиц твердого носителя. Газ-носитель не должен взаимодействовать с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

В ГАХ в качестве неподвижной фазы используют: активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты, цеолиты, пористые стекла, сополимеры стирола и др. Твердые носители для ГЖХ – это пористые гранулированные вещества, обладающие набором свойств: химической инертностью, каталитической неактивностью, механической прочностью, термостабильностью и хорошей смачиваемостью жидкой фазой. Основные требования к неподвижной жидкой фазе: она должна быть практически нелетучей при температуре колонки, термостойкой, химически инертной, хорошо растворять компоненты образца. Для разделения неполярных веществ применяют неполярные жидкости (например, парафины, вазелиновое или силиконовое масла); полярные компоненты (например, спирты, амины) разделяются на полярной неподвижной жидкой фазе (этиленгликоль).

На рисунке 1.3.1 приведена схема газового хроматографа. Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно подается из баллона (1) через блок подготовки газов (2, 3, 14), в котором происходит осушение газа-носителя и стабилизация потока. Давление газа-носителя измеряется манометром, скорость потока – расходомером. Газообразную анализируемую пробу вводят дозатором (кран, шприц, микрошприц) – (9) в поток газа-носителя у входа в термостатированную хроматографическую колонку (10). Вследствие различий в сорбируемости (ГАХ) или растворимости (ГЖХ) компонентов смеси в стационарной фазе они передвигаются по колонке с различной скоростью.

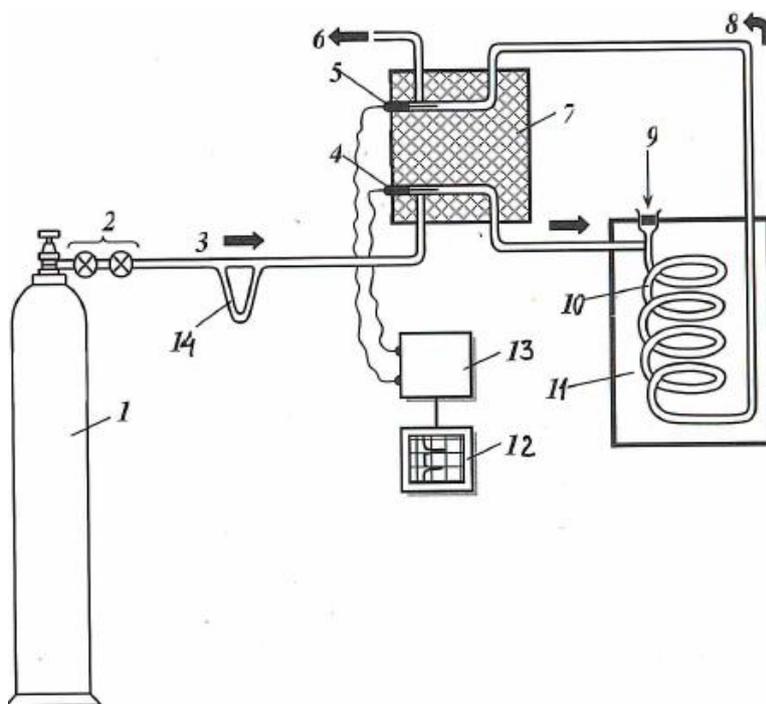


Рисунок 1.3.1 – Принципиальная схема газового хроматографа:
 1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – чистый газ-носитель;
 4 – камера сравнения детектора-катарометра; 5 – измерительная (рабочая) камера катарометра; 6 – вывод газа из хроматографа; 7 – детектор;
 8 – газ-носитель; 9 – дозатор для введения анализируемых веществ в хроматографическую колонку; 10 – спиральная колонка с сорбентом; 11 – термостат; 12 – регистрирующее устройство; 13 – мостик Уитстона; 14 – ротаметр.

На выходе из колонки компоненты смеси в порядке их элюирования поступают в детектор (7), регистрирующий изменение какого-либо химического, физического или физико-химического свойства газового потока и преобразующий его в электрический сигнал, который передается на регистрирующее устройство (12) любого типа.

При автоматизированной системе детектирования в зависимости от типа детектора получают хроматограмму многокомпонентной смеси в виде ступенчатой кривой (интегральная хроматограмма) или в виде дискретных пиков разной ширины и интенсивности (дифференциальная хроматограмма). При хорошем разделении каждому компоненту смеси на хроматограмме отвечает свой пик и последовательность появления пиков закономерна. Наиболее широко применяемые детекторы в газовой хроматографии – детекторы теплопроводности (катарометры) и пламенно-ионизационные детекторы. Катарометры просты, недороги, но относительно малочувствительны. Конструктивно более сложны, но и более чувствительны пламенно-ионизационные детекторы.

Однако метод газовой хроматографии не позволяет автоматически идентифицировать пики на хроматограмме. Качественный анализ компонентов проводится по характеристикам (индексам) удерживания, которые сравниваются с характеристиками удерживания известных веществ (см. стр. 26).

Количественный анализ основан на том, что при строгом соблюдении ряда условий (постоянство скорости потока газа-носителя, температуры колонки, правильной методики ввода анализируемой смеси и т. д.), площадь хроматографического пика S или его высота h пропорциональны концентрации соответствующего компонента.

Высоту пика обычно измеряют в тех случаях, когда вещества дают узкие высокие пики, точное измерение площади которых затруднительно. Измерение площади пика дает большую точность анализа, так как изменение рабочих условий на площади пиков сказывается значительно меньше, чем на высоте. Для количественной оценки хроматограмм необходимо провести предварительную градуировку хроматографа, то есть установить строгую связь между сигналом детектора и количеством определяемого вещества.

В газовой хроматографии существуют три основных метода количественного определения по параметрам пика на хроматограмме: абсолютной калибровки, внутреннего стандарта и нормировки.

Метод абсолютной калибровки (внешнего стандарта). Готовят два (или более) раствора определяемого компонента с разной, но известной концентрацией C_1 и C_2 . Затем вводят в хроматограф строго определенные объемы этих стандартов и анализируемой пробы. На полученных хроматограммах (рисунок 1.3.2, а) измеряют площади пиков и одним из способов находят неизвестную концентрацию C_x аналита в пробе, например по калибровочному графику («б») или:

– *методом сравнения площадей пиков:*

$$C_x = \frac{C_1 S_x}{S_1} = \frac{C_2 S_x}{S_2}$$

– *методом расчета калибровочных коэффициентов (f) i -го компонента по результатам измерения площади (или высоты – h) пика от массы (g) компонента в пробе:*

$$f_i = \frac{g_i}{S_i} \quad \text{или} \quad f_i = \frac{g_i}{h_i}$$

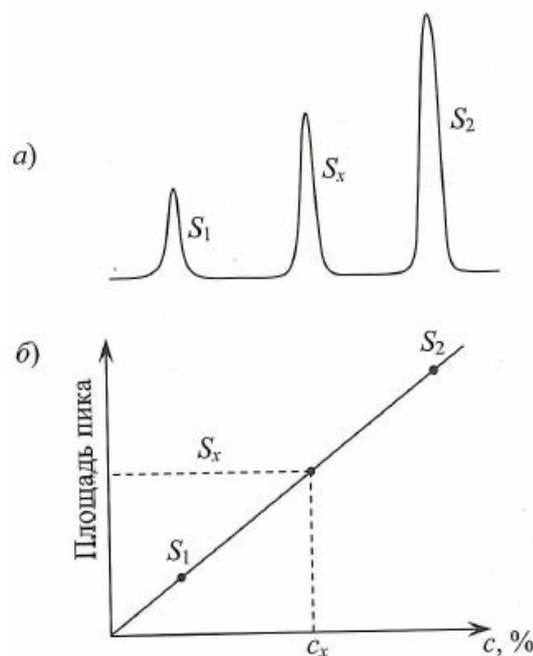


Рисунок 1.3.2 – Хроматограмма (а) и градуировочный график для определения аналитов методом внешних стандартов (б):

S_1, S_2, S_x – площади пиков аналита в стандартах и в анализируемой пробе

Массовую долю i -го компонента в пробе (%) вычисляют по формулам

$$\omega_i = \frac{f_i S_i m_{\text{пр}}}{100} \quad \text{или} \quad \omega_i = \frac{f_i h_i m_{\text{пр}}}{100},$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы.

Чаще калибровочный коэффициент рассчитывают по площади пика.

Метод внутреннего стандарта – к серии эталонных смесей, добавляют одно и то же известное количество какого-либо не содержащегося в них вещества (внутренний стандарт), дающего на хроматограмме отчетливо выраженный пик. Смеси хроматографируют и строят график зависимости отношения площадей пиков от отношения масс компонентов и стандарта. Аналогичным образом хроматографируют анализируемый образец, находят отношение площади пика компонента к площади пика стандарта и по градуировочному графику определяют массу компонента, либо массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{f_i S_i 100}{f_{\text{ст}} S_{\text{ст}}} \cdot \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{пр}}},$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса внутреннего стандарта. Основной недостаток метода – сложность подбора подходящего внутреннего стандарта.

Метод нормировки – в этом случае принимают сумму площадей всех пиков на хроматограмме за 100 % и массовую долю i -го компонента (в %) в анализируемой пробе находят по формуле

$$X_i = \frac{f_i S_i 100}{\sum f_i S_i}.$$

Метод газовой хроматографии имеет чрезвычайно широкое применение, позволяя разделять близкие по свойствам соединения. Он используется при анализе нефтяных, рудничных, выхлопных газов, воздуха, продукции основной химии, нефти и продуктов ее переработки. Хроматография газов используется в биологии и медицине, в препаративных целях, в технологии переработки древесины, в лесохимии; в пищевых технологиях газовая хроматография применяется для качественного и количественного определения жирных кислот, аминокислот, спиртов, сахаров, липидов, фосфолипидов, различных ароматических веществ, обуславливающих вкус, запах и аромат плодов и овощей. Используется этот метод также для анализа питьевой воды, пищевых продуктов, например, на содержание пестицидов, гормонов, пищевых добавок и др.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода газовой хроматографии?
2. В чём сущность хроматографического разделения по методам газо-адсорбционной хроматографии?
3. Каковы области применения метода газовой хроматографии?
4. Какие требования предъявляют к адсорбентам и растворителям?
5. Какие устройства используют в качестве дозаторов?
6. Что представляют собой дифференциальные и интегральные детекторы?
7. В чем сущность методов количественного анализа: а) абсолютной калибровки; б) внутреннего стандарта; в) нормировки?
8. На чем основаны качественный и количественный анализ методом газовой хроматографии?

1.4. Жидкостно-жидкостная хроматография

Жидко-жидкостная распределительная хроматография по сути близка к газо-жидкостной хроматографии. На твердый носитель *также*

наносится слой жидкой фазы (неподвижная) и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают растворитель (подвижная жидкая фаза).

Разделение смеси веществ в жидко-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения D вещества между двумя фазами

$$D = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{н}}},$$

где $C_{\text{п}}$ и $C_{\text{н}}$ – концентрации вещества, соответственно, в подвижной и неподвижной фазах.

В основе элементарного акта разделения в распределительной жидкостной хроматографии лежит одностадийный процесс *экстракции* – распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Для количественной характеристики равновесного процесса используют следующие параметры.

Константа распределения K – характеризует отношение концентрации экстрагируемой формы вещества в органической фазе $[ML_n]_{\text{о}}$ к его концентрации в той же самой форме в водной фазе $[ML_n]_{\text{в}}$ (M – ион металла, L – лиганд)

$$K = \frac{[ML_n]_{\text{о}}}{[ML_n]_{\text{в}}}.$$

Концентрационный коэффициент распределения D_c - характеризует отношение общей концентрации вещества A в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе

$$D_c = \frac{[A]_{\text{о}}}{[A]_{\text{в}}}.$$

Массовый коэффициент распределения D_m – характеризует отношение массы вещества A , растворенного в органической фазе, к массе вещества, находящегося в водной фазе

$$D_m = \frac{m(A)_{\text{о}}}{m(A)_{\text{в}}}.$$

Поскольку $[A] = m/V$, соотношение между D_c и D_m можно записать следующим образом

$$D_c = \frac{D_m \cdot V_{\text{в}}}{V_{\text{о}}},$$

$$D_m = \frac{D_m \cdot V_o}{V_B},$$

где V_B – объём водной фазы, V_o – объём органической фазы.

Константа распределения равна наибольшему значению коэффициента распределения в той области рН, где комплекс или реагент не диссоциируют.

Степень извлечения R вещества А в процессе экстракции – характеризуется отношением его количества $v(A)$ в органической и водной фазе

$$R = \frac{v(A)_o}{v(A)_B}$$

и может быть определена по формуле

$$R_i = 1 - \frac{1}{(D_c \cdot r + 1)^i},$$

где $r = V_o / V_B$, а i – число экстракций. Отсюда, необходимое число экстракций определяется из выражения

$$i = \frac{\lg\left(\frac{C_o}{[Ai]_B}\right)}{\lg(D_c \cdot r + 1)}$$

где $[Ai]_B = \frac{C_o}{(D_c \cdot r + 1)^i}$ – концентрация вещества А, перешедшего в водный раствор в результате i - кратной экстракции; C_o – концентрация вещества А в исходном водном растворе.

Контрольные вопросы

1. В чем суть акта экстракции в методе жидкостно-жидкостной хроматографии?
2. Дать определение понятий: коэффициент распределения, константа распределения, степень извлечения.
3. Уравнения расчета коэффициента распределения, константы распределения и степени извлечения.
4. Уравнение расчета числа экстракций, необходимого для достижения заданной степени извлечения.

5. Какие факторы оказывают влияние на экстрагируемость и полноту экстракции?
6. Сущность метода жидкостной распределительной хроматографии.
7. Принципиальная схема жидкостно-жидкостного хроматографа.

1.5. Теоретические основы колоночной хроматографии.

Метод теоретических тарелок

Поскольку задачей хроматографических методов является разделение веществ, теории хроматографии рассматривают факторы и явления, непосредственно влияющие на эффективность этого процесса. Для описания процесса хроматографирования предложен ряд теорий. Наиболее распространенной из них является теория теоретических тарелок Дж. Мартина и Р. Синджа, получивших Нобелевскую премию за создание метода распределительной хроматографии.

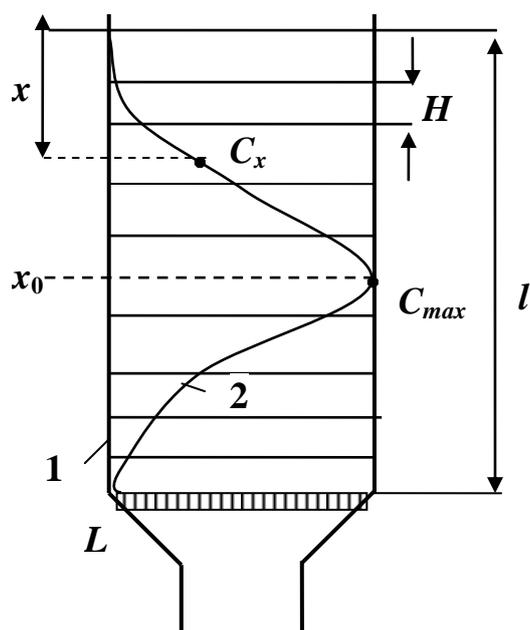


Рисунок 1.5.1 – Схематическая иллюстрация метода теоретических тарелок: 1 – хроматографическая колонка с высотой слоя сорбента l ; 2 – хроматографическая полоса OL

В методе теоретических тарелок хроматографическая колонка (длина слоя сорбента – l , в котором произведено поглощение компонента А из смеси) мысленно делится на ряд элементарных участков (n) – «тарелок» (рисунок 1.5.1), где $H = l/n$ – высота, эквивалентная теоретической тарелке

(ВЭТТ). Предполагается, что на каждой тарелке очень быстро устанавливается равновесие между сорбентом и подвижной фазой.

Понятие теоретической тарелки вводится для учета неравномерности распределения вещества в слое сорбента. Каждая новая порция элюента вызывает смещение этого равновесия, вследствие чего часть вещества переносится на следующую тарелку, на которой, в свою очередь, устанавливается новое равновесное распределение и происходит перенос вещества на последующую тарелку.

В результате этих процессов вещество распределяется на нескольких тарелках, причем на средних тарелках его концентрация оказывается максимальной (C_{\max}) по сравнению с соседними тарелками. Распределение вещества вдоль слоя сорбента подчиняется уравнению Гаусса

$$C_x = C_{\max} \exp[-(x - x_0)^2 / 2 \cdot l \cdot H],$$

где x – расстояние от начала колонки до некоторой точки, в которой концентрация равна C_x ; x_0 – координата центра (максимума) хроматографической полосы (кривой распределения вещества по теоретически тарелкам), отвечающая C_{\max} .

Подвижная фаза передвигает компоненты смеси по колонке с различной скоростью. Эффективность же разделения зависит от скорости миграции молекул растворенного вещества через слой твердой фазы, что, в свою очередь, определяется величиной коэффициента его распределения между неподвижной и подвижной фазами. Основным количественным выражением скорости движения частиц через колонку служит *время удерживания* t_R или *объем удерживания* V_R . Количественным выражением распределения вещества между фазами служит число теоретических тарелок « n » или высота, эквивалентная теоретической тарелке, характеризующие размывание, ширину (W_R) полос на хроматограмме у их основания (рисунок 1.5.2) и являющиеся мерой эффективности колонки.

Время удерживания t_R , – это время, необходимое для элюирования вещества до его максимальной концентрации в элюате. Скорость миграции (U) при этом выражается отношением

$$U = l/t_R,$$

Вместо времени удерживания можно использовать объем удерживания V_R , то есть объем элюента, прошедшего через колонку от момента ввода пробы до момента выхода определяемого вещества максимальной концентрации

$$V_R = t_R U.$$

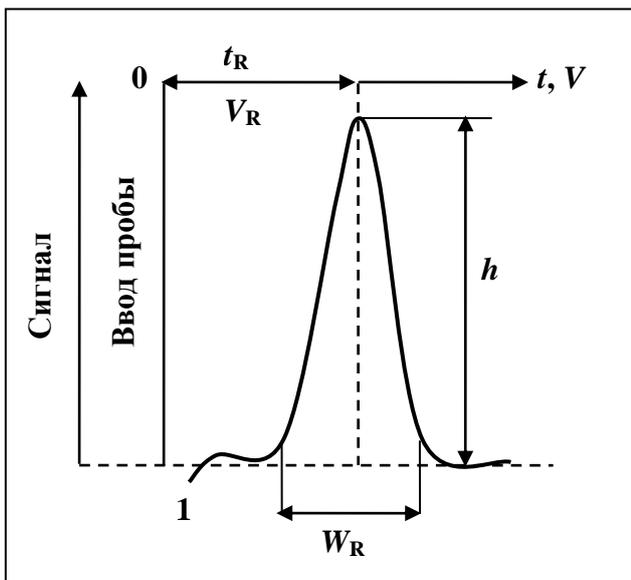


Рисунок 1.5.2 – Хроматографическая полоса и ее аналитические параметры: 1 – нулевая линия; h_R и W_R соответственно высота и ширина полосы; t_R и V_R – время и объем удерживания

Число теоретических тарелок, объем удерживания и ширина хроматографической полосы (W_R) связаны между собой выражением

$$n = 16(V_R/W)^2,$$

из которого следует, что лучшее разделение достигается в колонке с большим числом теоретических тарелок или с меньшей величиной H .

Уравнение, связывающее основные параметры кривой элюирования

$$V_R = V_m + D_c/V_s,$$

где V_s и V_m – соответственно, объемы неподвижной и подвижной фаз, D_c – концентрационный коэффициент распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами, является *основным уравнением хроматографии*.

Теория теоретических тарелок дает возможность сравнивать эффективность различных колонок, оценивать качество сорбента и заполнения колонки. Однако она не дает информацию о том, как подобрать условия, позволяющие при данной длине колонки уменьшить величину H и тем самым повысить ее эффективность. Мерой эффективности, то есть полноты достигнутого разделения нескольких компонентов смеси служат критерии разделения – *разрешение $R_{1,2}$ и фактор разделения α* .

На рисунке 1.5.3 приведена хроматограмма разделения смеси, состоящей из двух веществ А и В, полосы которых частично накладываются (заштрихованная часть хроматограммы), что может служить указанием на недостаточность полноты разделения. Цифры в нижних индексах параметров полос указывают на их принадлежность соответствующему компоненту.

Критерий разрешения $R_{1,2}$, который определяется по следующему соотношению:

$$R_{1,2} = 2(t_{R2} - t_{R1})/(W_1 + W_2),$$

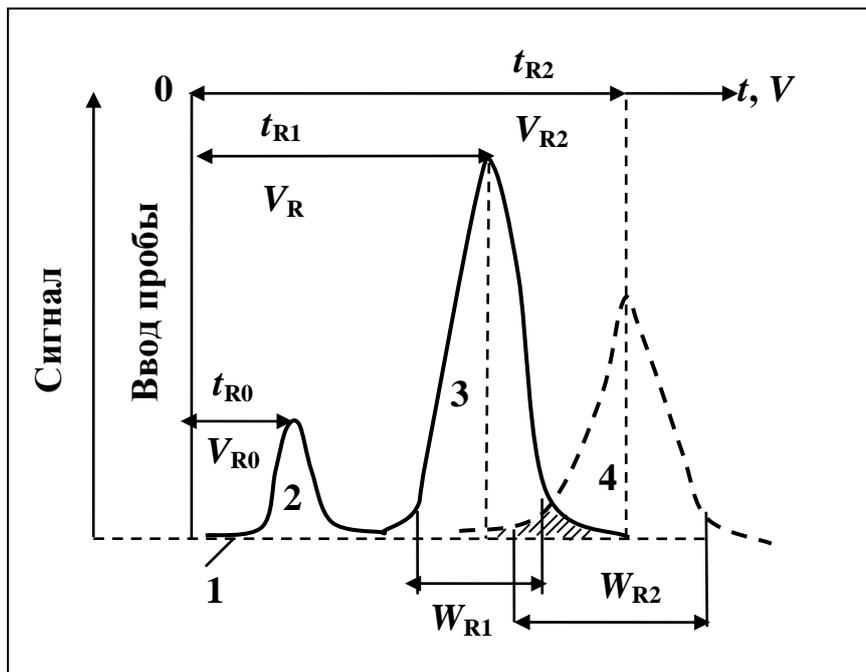


Рисунок 1.5.3 – Дифференциальная хроматограмма разделения двухкомпонентной смеси: 1 – нулевая линия; 2 – пик элюента; 3 и 4 – пики разделяемых веществ A_1 и B_2 , соответственно; t_R и V_R – время и объем удерживания; W_R – ширина полосы

позволяет оценить влияние степени перекрытия полос на полноту разделения компонентов смеси. Показано, что при $R_{1,2} = 1$ перекрытие пиков составляет 2%. Удовлетворительное же разрешение достигается при $R_{1,2} = 1,5$.

Другим критерием разделения веществ A и B является *фактор разделения* α :

$$\alpha = D_B/D_A,$$

где D_A и D_B – соответственно меньший и больший коэффициенты распределения. Чем больше величина α , тем полнее хроматографическое разделение данных веществ. Если фактор разделения велик (5 – 10), то полное разделение достигается на колонке с небольшим числом теоретических тарелок.

Между величинами α , n и $R_{1,2}$ существует зависимость

$$n = [4R_{1,2}\alpha/(\alpha - 1)]^2.$$

Зная требуемую степень разрешения и фактор разделения, можно рассчитать число теоретических тарелок, необходимое для разделения. Для эффективного разделения необходимо соблюдать следующие условия:

- а) чтобы равновесие между подвижной и неподвижной фазами устанавливалось достаточно быстро, твердый носитель должен быть пористым и состоять из однородных частиц сферической формы;
- б) чтобы устранить влияние факторов, приводящих к расширению пиков, колонка должна быть плотно и равномерно упакована;
- в) колонка должна иметь достаточное число теоретических тарелок;
- г) хроматографическую систему следует подбирать так, чтобы коэффициенты распределения были не слишком малы и не слишком велики. Если коэффициенты распределения малы, компоненты быстро проходят через колонку и плохо разделяются. При больших коэффициентах распределения увеличивается время элюирования и происходит расширение пиков, ухудшая разделение.

Контрольные вопросы

1. В чем суть метода теоретических тарелок?
2. Дайте определение понятиям объем и время удерживания. Что они характеризуют?
3. С чем связана разная скорость передвижения компонентов смеси в потоке подвижной фазы?
4. Что такое высота, эквивалентная теоретической тарелке?
5. Критерии разделения: разрешение пиков и фактор разделения. Как эти две характеристики связаны с числом теоретических тарелок?
6. Напишите математическое выражение основного закона хроматографии.
7. Каково условие количественного разделения двухкомпонентной смеси?

1.6. Бумажная и тонкослойная хроматография (планарная)

В методе *бумажной хроматографии* разделение смесей происходит на специальной хроматографической бумаге, изготовленной из особо чистой целлюлозы, выполняющей роль неподвижной твердой фазы. Подвижной фазой, в этом случае, обычно служит система из нескольких органических растворителей.

Фактически бумажная хроматография является микрометодом, так как применяется в основном для разделения и идентификации очень малых количеств всех классов органических соединений. Особенно широкое применение метод нашел в биохимии, где часто приходится разделять сложные смеси очень близких по своим свойствам соединений. Лучшие результаты достигаются при разделении сахаров, фенольных соединений,

сложных смесей аминокислот, пестицидов, антибиотиков и др. Бумажная хроматография зарекомендовала себя и как эффективный метод разделения микроколичеств неорганических соединений. Важнейшим преимуществом его являются исключительная простота выполнения и высокая чувствительность. Бумажную хроматографию подразделяют на распределительную и осадочную.

Распределительная бумажная хроматография. Для получения хроматограммы на полоске бумаги карандашом отмечают стартовую линию на расстоянии 2 – 3 см от края бумаги и на эту линию наносят каплю анализируемого раствора. Конец бумаги, на который нанесена проба, помещают в растворитель. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по бумаге, увлекая компоненты пробы, которые проходят по бумаге различные расстояния (рисунок 1.6.1).

После окончательного разделения компонентов пробы, когда фронт растворителя достигнет требуемого уровня, бумагу вынимают, отмечают положение линии фронта растворителя, дают растворителю испариться и проводят проявление зон хроматограммы химическим или физическим способами. При химическом способе бумагу обрабатывают реагентом, дающим с разделенными компонентами окрашенные соединения, которые проявляются в виде пятен. При физических способах проявления зон хроматограммы используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения.

В плоскостных вариантах хроматографии для идентификации веществ в качестве характеристики удерживания используют *фактор подвижности* R_f – относительную скорость передвижения хроматографической зоны (пятна)

$$R_f = h_i/h_s,$$

который равен отношению расстояния, пройденному веществом h_i , к расстоянию, пройденному растворителем – h_s . Величина h_i зависит от природы вещества и остается постоянной при не изменяющихся условиях хроматографирования. Фактор подвижности может меняться от 0,0 до 1,0. Лучшая избирательность разделения соответствует значениям от 0,1 до 0,7. Таблицы величин R_f для различных ионов и молекул приведены в специальных справочниках. При помощи таких таблиц по экспериментальным значениям R_f можно определить качественный состав разделяемой смеси.

Количественное определение выполняется по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме или интенсивность его окраски) или по методу элюирования (вымывания). При этом хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экс-

трагированного вещества любым подходящим физико-химическим методом: фотометрии, полярографии, люминесценции и др.

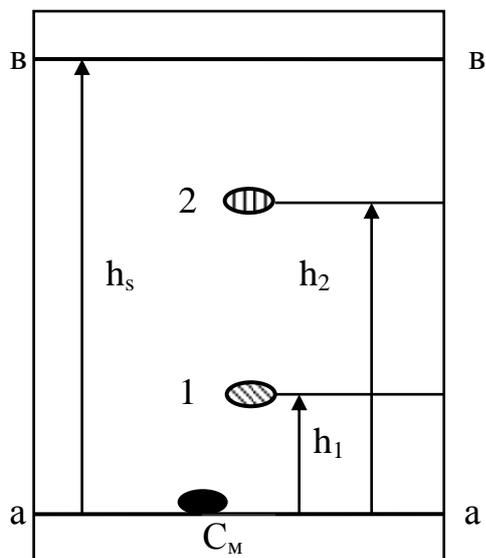


Рисунок 1.6.1 – Одномерная хроматограмма разделения двух ионов (или смеси на две группы ионов) методом распределительной бумажной хроматографии: 1, 2 – разделяемые ионы (две группы ионов); а-а – линия старта; в-в – линия фронта растворителя.

Методики, основанные на использовании хроматографических характеристик, многообразны. Более точным является метод градуировочного графика

$$S = f(\lg C),$$

где S – площадь пятна, C – концентрация. В указанных координатах график линеен. Иногда количество компонента в каждом пятне можно определить методом спектроскопии отражения, измеряя интенсивность света, отраженного пятном.

Кроме обычной, одномерной, бумажная хроматография бывает двухмерной. В двухмерной хроматографии после одномерного хроматографирования (рисунок 1.6.1) хроматографическую бумагу поворачивают на 90° , помещают в другой растворитель и снова проводят хроматографирование (рисунок 1.6.2). Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов смеси, неразделяемых при помощи одного растворителя (одномерного хроматографирования).

По технике выполнения распределительная бумажная хроматография подразделяется на *восходящую, нисходящую и круговую*.

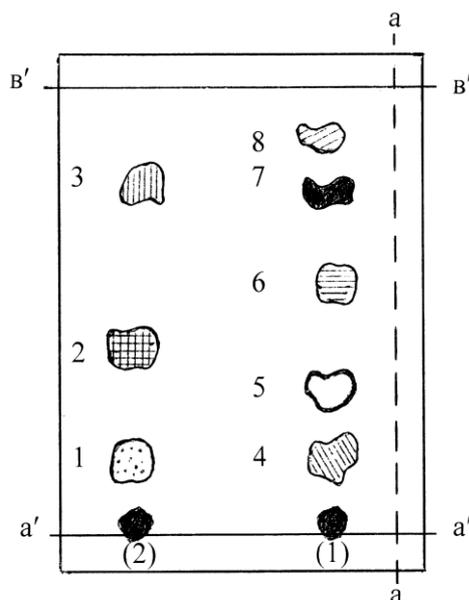


Рисунок 1.6.2 – Двухмерная хроматограмма разделения смеси восьми ионов методом распределительной бумажной хроматографии: 1-8 – разделяемые ионы; (1) и (2) – две группы ионов, разделенных при одномерном хроматографировании; а'-а' – стартовая линия; в'-в' – линия фронта растворителя; а-а – стартовая линия на одномерной хроматограмме.

В *восходящей* хроматографии растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил, в *нисходящей* – растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных и гравитационных сил. В *круговой* хроматографии в центр горизонтально расположенной бумаги наносится капля анализируемого раствора и растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси разделяются, располагаясь на бумаге виде концентрических колец.

Осадочная бумажная хроматография. В осадочной бумажной хроматографии разделение осуществляется на хроматографической бумаге, предварительно пропитанной раствором реагента-осадителя, образующего с компонентами анализируемой смеси малорастворимые соединения. Подготовленная таким образом бумага называется *импрегнированной* и имеет определенный титр (количество миллимолей-эквивалентов реагента, приходящегося на единицу длины или единицу площади бумаги), выражаемый в $\text{моль} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$.

Для проведения количественного анализа «аликвоты» исследуемого и стандартных растворов наносят на бумагу калиброванным капилляром (*первичная хроматограмма*) и погружают ее конец в хроматографическую камеру с растворителем (например, водой) ниже стартовой линии. При развитии хроматограммы фронт растворителя поднимается вверх и на бумаге, в результате протекания химической реакции между ионами и реагентом, формируются дифференцированные хроматографические зоны про-

дуктов реакции в виде правильных пиков. Последовательность расположения хроматографических зон определяется величинами произведения растворимости образующихся осадков. В первую очередь формируется зона иона, дающего с импрегнатом менее растворимое соединение (заштрихована). Высота образующихся зон находится в линейной зависимости от концентрации определяемых ионов.

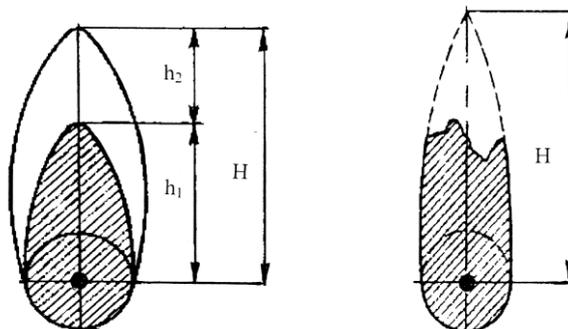


Рисунок 1.6.3 – Общая зона пиков после хроматографического разделения смеси двух ионов методом осадочной бумажной хроматографии

Готовую хроматограмму вынимают из камеры (*вторичная хроматограмма*), слегка подсушивают на воздухе, а затем с помощью линейки измеряют высоты пиков (h) от центров круговых зон на линии старта до наивысшей точки пиков. По данным измерений стандартных растворов в координатах $h = f(C)$ строят калибровочные графики, пользуясь которыми определяют концентрацию определяемых ионов в анализируемом растворе.

Основными этапами выполнения количественного разделения и анализа являются следующие:

- приготовление серии стандартных растворов смесей (см. методические указания к лабораторной работе).
- подготовка и приобретение навыков работы с капилляром;
- получение первичной хроматограммы;
- получение вторичной хроматограммы;
- обработка вторичной хроматограммы и построение градуировочного графика;
- определение количества разделяемых ионов в исследуемом растворе по градуировочному графику.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) по способу проведения процесса хроматографирования относится к плоскостной хроматографии. Этот достаточно простой, быстрый, высокочувствительный метод разделения и идентификации многих видов неорганических и органических соединений разработан советскими учеными Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер. По технике хроматографирования и обработке хроматограмм ТСХ ничем не

отличается от бумажной распределительной хроматографии. Для характеристики сорбционных свойств в ТСХ, также как и в бумажной хроматографии пользуются фактором подвижности R_f (см. стр. 31). Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой веществ, однако она существенно зависит от условий проведения эксперимента.

В качестве неподвижной фазы в ТСХ используют тонкий слой (~ 1 мм) порошкообразного сорбента с добавкой связующего, нанесенный на подложку с помощью специального распылителя. Подложки (пластинки) для сорбента обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги, пластмассы или полиэфирной пленки. Одно из достоинств пленки состоит в том, что она прозрачна примерно до 320 нм и это позволяет проводить прямое фотометрирование многих веществ непосредственно в слое.

В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели (оксид кремния), оксид алюминия, крахмал, целлюлозу, ионообменные смолы и некоторые другие вещества с высокой адсорбционной способностью. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений.

Для получения первичной хроматограммы смесь анализируемых веществ растворяют в низкокипящем (50 – 100 °С) растворителе и с помощью откалиброванного стеклянного капилляра или микрошприца наносят на хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 – 2,0 см от её нижнего края. Для того чтобы ровно нанести пятна, пользуются шаблоном. После высыхания образовавшегося пятна пластинку помещают в закрытую камеру с элюентом (подвижная фаза) для получения вторичной хроматограммы. Элюент движется через слой сорбента и увлекает за собой нанесенные на пластинку анализируемые вещества. Скорость перемещения веществ, входящих в анализируемую смесь различна. Она зависит от природы самих веществ, от природы сорбента и используемого элюента. Таким образом осуществляется разделение смеси анализируемых веществ в слое сорбента. Когда фронт элюента приближается на 1,5 – 2,0 см к верхнему краю пластинки, ее вынимают из камеры и сушат на воздухе.

Пятна веществ, имеющих окраску в видимой части спектра, сразу отмечают карандашом на хроматограмме. Пятна бесцветных веществ обнаруживают с помощью ультрафиолетового осветителя или проявляющих химических веществ и также отмечают на хроматограмме. Для каждого обнаруженного пятна, также как в бумажной распределительной хроматографии, измеряют пройденное расстояние и рассчитывают значение фактора подвижности R_f . Величина R_f является качественной характеристикой данного соединения, хроматографируемого на данном сорбенте конкретным элюентом в конкретных условиях опыта. Значения R_f , а также окраска пятен в ультрафиолетовом излучении и после химического проявления являются основными параметрами идентификации определяемых веществ.

Количественное определение можно проводить двумя способами. Первый способ – это прямое определение непосредственно на хроматогра-

фической пластинке методами спектрофотометрии и флуориметрии. Другой способ предусматривает экстракцию соединения с пластинки прямым элюированием подходящим растворителем. Для определения компонента в растворе привлекают в основном спектрофотометрию.

Контрольные вопросы

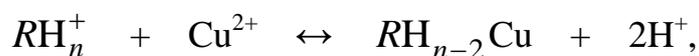
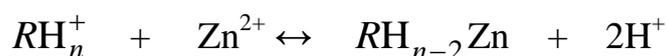
1. Классификация методов бумажной хроматографии. Какую роль играет хроматографическая бумага в этом методе?
2. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге? Дать определение коэффициенту подвижности R_f .
3. Как выполняется качественный и количественный анализ методом распределительной хроматографии на бумаге?
4. Восходящая, нисходящая и круговая хроматография – техника выполнения.
5. В чем сущность осадочной хроматографии на бумаге? Техника хроматографирования.
6. Для чего проводят и какую роль играет процесс импрегнирования хроматографической бумаги?
7. Что такое стартовая линия и хроматографическая зона?
8. Тонкослойная хроматография – основы метода, используемые сорбенты, техника эксперимента.

1.7. Практические работы по хроматографии

Лабораторная работа № 1

Разделение и определение массы ионов меди (II) и цинка методом ионообменной хроматографии

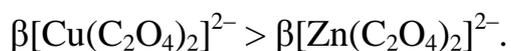
Для разделения ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} методом ионообменной хроматографии, раствор, содержащий их смесь, пропускают через колонку с катионитом марки КУ-2 в H^+ -форме. В результате реакций обмена с функциональными группировками катионита оба иона оказываются адсорбированными на его поверхности:



Катионит В растворе На катионите В растворе

а в раствор выходят ионы H^+ в количестве, эквивалентном суммарному количеству ионов металлов, вступивших в реакцию обмена.

Непосредственно сам процесс последующего хроматографического разделения основан на способности ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} образовывать с оксалат-ионом комплексные соединения разной устойчивости:



При промывании колонки раствором оксалата аммония, более устойчивый анион комплекса меди $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ перейдет в раствор, а ионы цинка (II) останутся связанными с поверхностью катионита. Поэтому при промывании колонки раствором оксалата аммония в элюате обнаруживаются только ионы меди (II). Ионы цинка (II) можно элюировать (десорбировать), промывая колонку раствором соляной кислоты. Способы разделения и определения ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} могут быть различными.

Оборудование, реактивы и вспомогательные материалы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ-2 в H^+ -форме.

Фотоэлектрический колориметр КФК (см. стр. 147)

Бюретка вместимостью 25 мл – 1 шт.

Мерная колба вместимостью 100 мл – 1 шт.

Коническая колба для титрования – 1 шт.

Стаканчик вместимостью 100 мл – 1 шт.

Пипетка вместимостью 10 мл – 1 шт.

Стандартный раствор CuSO_4 . – $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 \text{ M}$.

Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,25 н

Водный раствор аммиака – 25 %.

Раствор хлороводородной кислоты – 0,05 M.

Стандартный раствор NaOH – 0,1 н.

Индикатор – метиловый оранжевый

Выполнение работы

1. *Подготовка хроматографической колонки к работе.* Перед началом работы хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2 промыть дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Для этого через колонку пропускают дистиллированную воду, а на выходе из нее отбирают в пробирку порцию фильтрата и добавляют метиловый оранжевый (цвет индикатора должен быть желтым).

Внимание! Необходимо помнить, что над смолой всегда должен быть слой жидкости (3 – 5 мм), чтобы катионит не высыхал.

2. В подготовленную к работе колонку вносят анализируемый раствор (задача), содержащий ионы меди (II) и цинка (II) и пропускают его через ионит, со скоростью $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\sim 1 \text{ капля} \cdot \text{с}^{-1}$). Стаканчик, в котором была выдана задача дважды ополаскивают дистиллированной водой ($\sim 10\text{--}15 \text{ мл}$) и эту воду также пропускают через колонку во избежание потерь.

3. Вытекающий из колонки раствор собирают в чистую колбу для титрования. После этого 2-3 раза катионит промывают, каждый раз наливая промывную воду до верха колонки и сливая ее по каплям в ту же колбу. Последнюю порцию промывных вод проверяют на кислотность по метиловому оранжевому (раствор должен иметь желтую окраску). Если раствор окрашен в розовый цвет, его необходимо вылить из пробирки в колбу для титрования и продолжить промывание колонки до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

4. Собранный в колбу раствор, содержащий эквивалентное адсорбированным на катионите ионам меди и цинка количество ионов H^+ , титруют раствором NaOH до перехода окраски индикатора из розовой в желтую.

По эквивалентному объему раствора NaOH ($V^{\text{э}}$), пошедшего на титрование, находят суммарное количество моль эквивалентов меди и цинка, сорбированных на ионите:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}\right) + n\left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}\right) = n(\text{H}^+) = n(\text{NaOH})$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}\right) + n\left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}\right) = V_{\text{NaOH}}^{\text{э}} C(\text{NaOH})$$

6. В мерную колбу на 100 мл вносят цилиндром 10 мл 25-% NH_4OH и ставят ее под колонку. Затем в колонку заливают порциями $\sim 90 \text{ мл}$ 0,25 н раствора оксалата аммония и собирают в эту колбу элюат, содержащий ионы меди (II). Каждую порцию оксалата аммония наливают до верха колонки и, сливая элюат по каплям, оставляют слой раствора над катионитом не менее 3-5 мм, чтобы смола не высыхала. Вследствие перехода меди в комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ все сорбированные катионитом ионы меди (II) переходят в элюат.

7. Когда колба будет заполнена до 100 мл, раствор перемешивают, а количество ионов $n\left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}\right)$ и массу $\left(m_{\text{Cu}^{2+}}\right)$ меди (II) определяют фотометрически по методике, описанной на стр. 164.

8. Количество Zn^{2+} определяют из соотношения

$$n\left(\frac{1}{2} Zn^{2+}\right) = \left[n\left(\frac{1}{2} Zn^{2+}\right) + n\left(\frac{1}{2} Cu^{2+}\right) \right] - n\left(\frac{1}{2} Cu^{2+}\right).$$

9. Массу Zn^{2+} находят по формуле:

$$m(Zn^{2+}) = n\left(\frac{1}{2} Zn^{2+}\right) M\left(\frac{1}{2} Zn^{2+}\right).$$

10. После выполнения работы хроматографическую колонку промывают 100 мл 0,05 М HCl, заливают ее дистиллированной водой и сдают рабочее место лаборанту.

11. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

Лабораторная работа № 2 Определение массы нитратов методом ионообменной хроматографии

При пропускании раствора нитрата калия через колонку с катионитом в H^+ -форме ионы металла обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода



Количество азотной кислоты, образовавшейся в прошедшем через колонку растворе (элюате) строго эквивалентно количеству нитрата. Поэтому, оттитровав элюат щелочью, можно определить массу содержащейся в нем азотной кислоты, а, следовательно, и массу нитрат-иона.

Оборудование, реактивы и вспомогательные материалы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом в H^+ -форме.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 2 шт.

Пипетка вместимостью – 20 мл.

Колбы конические – 3 шт.

Бюретка вместимостью – 25 мл.

Стакан вместимостью 50 – 100 мл – 3 шт.

Раствор HCl – 4 М.

Раствор NaOH – 0,1 М.

Индикатор – метиловый оранжевый.

Выполнение работы

Катионный обмен в данной работе проводят на колонке, заполненной катионитом «Дауэкс-50» – сополимером стирола и дивинилбензола с подвижными сульфогруппами и размером зерен $\sim 0,25$ мм.

Внимание! Катионит должен все время находиться под слоем жидкости толщиной 5-6 мм.

1. *Подготовка катионита к работе.* Перед началом работы катионит необходимо перевести H^+ -форму. Для этого пропускают через колонку 40 мл 4 М раствора HCl , заливая каждую последующую порцию до верха после того, как слой жидкости над смолой станет равным 5-6 мм со скоростью ~ 2 мл·мин⁻¹.

2. Для удаления избытка кислоты колонку промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы H^+ по метиловому оранжевому. После пропускания 40 – 50 мл воды в чистый стакан собрать 1 – 2 мл фильтрата и добавить к нему 1 – 2 капли индикатора. Если раствор окрасится в красный цвет, отмывку смолы продолжить. Если фильтрат приобрел желтый или оранжевый цвет – катионит готов к работе.

3. *Анализ исследуемого раствора.* Анализируемый раствор (задача), полученный в мерной колбе вместимостью 100 мл, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

4. Пипеткой на 20 мл внесите анализируемый раствор в верхнюю часть колонки. Раствор фильтровать со скоростью 2 мл·мин⁻¹. Когда толщина слоя над ионитом станет равной 5 – 6 мм, добавить порцию дистиллированной воды объемом 10 мл и продолжайте фильтрацию. Вытекающий из колонки элюат собирать в мерную колбу объемом 100 мл.

5. Для полного вымывания выделившейся в результате реакции обмена кислоты через колонку необходимо пропустить 30 – 40 мл дистиллированной воды порциями по 10 мл каждая, собирая элюат в ту же мерную колбу. Полноту вымывания проверяют по реакции с метиловым оранжевым (п. 2). Если раствор окрасился в розовый цвет, его из стакана сливают в мерную колбу с элюатом и продолжают промывание смолы водой.

6. Если проба окрасилась в желтый цвет, промывание катионита прекращают, а объем элюата в мерной колбе доводят водой до метки и перемешивают.

7. Пипеткой объемом 20 мл отобрать аликвоты в три колбы для титрования, добавить в каждую по 1 – 2 капли метилового оранжевого.

8. Бюретку заполнить стандартным раствором $NaOH$.

9. Окрашенные в красный цвет пробы анализируемого раствора оттитровать раствором $NaOH$ до появления оранжевой окраски. Определить эквивалентные объемы $NaOH$, пошедшие на титрование всех проб и найти

среднее значение

10. Массу нитрата калия рассчитать по формуле:

$$m = \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}}^{\text{э}} M(\text{KNO}_3),$$

где m – масса KNO_3 , мг; $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы; $V_{\text{п}}$ – объем пипетки; $C(\text{NaOH})$ – молярность титранта, моль·л⁻¹; $\bar{V}^{\text{э}}$ – среднее значение эквивалентного объема раствора NaOH , израсходованного на титрование, мл; $M(\text{KNO}_3)$ – молярная масса KNO_3 , г·моль⁻¹.

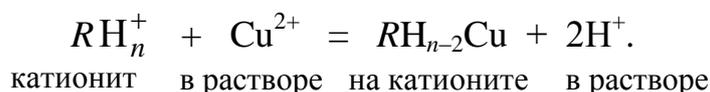
11. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

12. Залить ионообменную колонку водой. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

Лабораторная работа № 3

Определение ионов меди (II) методом ионообменной хроматографии

Определение основано на обмене ионов меди Cu^{2+} из раствора ее соли на ионы H^+ функциональных группировок катионита марки КУ-2 находящегося в H^+ -форме:



В результате реакции обмена вместо ионов металла в растворе появляется эквивалентное количество ионов H^+ , которые могут быть определены титрованием щелочью.

Оборудование, реактивы и вспомогательные материалы

Хромагографическая колонка, заполненная катионитом КУ-2 в H^+ -форме.

Бюретка вместимостью – 25 мл.

Коническая колба для титрования – 1 шт.

Титрант – 0,1 н. раствор NaOH .

Индикатор – метиловый оранжевый.

Раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 0,5 М.

Раствор H_2SO_4 – 2М.

Выполнение работы

1. *Подготовка катионита к работе.* До начала работы проверить отсутствие избыточной кислоты в междузеренных пространствах катионита, промывая колонку водой. Промывные воды с метиловым оранжевым должны давать желтую окраску. Если метиловый оранжевый окрасился в розовый цвет, то промывать катионит дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы H^+ .

Внимание! При всех операциях над слоем ионита должен оставаться слой жидкости 3-5 мм, во избежание его высыхания.

2. Исследуемый раствор внести в колонку с катионитом и собрать вытекающий по каплям из колонки раствор в чистую коническую колбу для титрования.

3. После этого 2-3 раза катионит промыть, каждый раз наливая воду до верха колонки и сливая ее по каплям в ту же колбу. Последнюю порцию промывных вод проверить на кислотность по метиловому оранжевому (раствор должен быть окрашен в желтый цвет).

4. К собранному в колбу раствору, содержащему эквивалентное адсорбированной меди количество ионов H^+ , добавить индикатор и титровать стандартным раствором NaOH до перехода окраски от розовой к оранжевой.

5. По объему раствора NaOH, пошедшего на титрование ($V_{NaOH}^э$), определить массу Cu^{2+} :

$$m_{Cu^{2+}} = V_{NaOH}^э C_{NaOH} M\left(\frac{1}{2} Cu^{2+}\right)$$

6. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

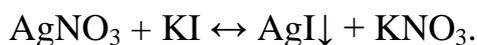
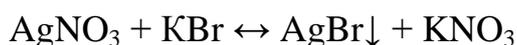
7. Для регенерации катионит промыть 2 М раствором серной кислоты до отрицательной реакции на ионы Cu^{2+} в промывных водах (проба на $K_4[Fe(CN)_6]$). Затем колонку промыть дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы H^+ (проба на метилоранж), как указано в начале описания. В таком виде катионит готов к повторному определению. В перерывах между определениями (после регенерации и промывки) катионит должен быть залит дистиллированной водой и в таком виде по окончании работы сдан дежурному лаборанту.

8. По окончании работы привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Лабораторная работа № 4

Разделение и количественное определение бромид- и йодид-ионов методом осадочной бумажной хроматографии

В основе разделения йодид- и бромид-ионов методом осадочной хроматографии лежат реакции образования малорастворимых соединений галогенидов серебра, которые отличаются по величине произведения растворимости ($K_s^0(\text{AgI})=8,3 \cdot 10^{-17}$, $K_s^0(\text{AgBr})=5,3 \cdot 10^{-13}$)



При нанесении на хроматографическую бумагу, импрегнированную нитратом серебра, раствора, содержащего I^- и Br^- ионы, и последующем погружении ее в камеру с растворителем (вода), происходит перемещение галогенид-ионов в токе подвижной фазы вверх по капиллярам хроматографической бумаги. В результате постепенно и последовательно, по мере продвижения фронта растворителя, формируются окрашенные зоны, образованные осадками AgI и AgBr . Нижнюю зону образует AgI (заштрихована), как менее растворимое соединение, верхнюю – AgBr (рисунок 1.7.1.).

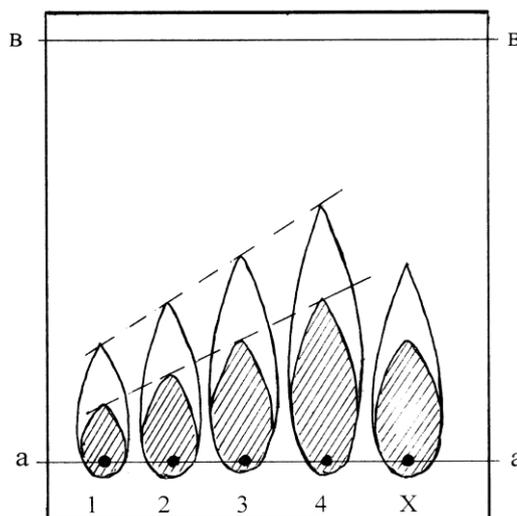


Рисунок 1.7.1 – Разделение I^- и Br^- ионов методом осадочной хроматографии:
1, 2, 3, 4 – стандартные растворы; X – исследуемый раствор;
а-а – линия старта; в-в – линия фронта растворителя.

Прямолинейная зависимость между массой хроматографируемого вещества и высотой пика окрашенной зоны дает возможность проводить количественные определения.

Оборудование, реактивы и вспомогательные материалы

Камера хроматографическая,

Капилляр стеклянный вместимостью 1 – 3 мкл.

Зажим пластмассовый.

Предметное стекло.

Часовые стекла (5 шт.).

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 5 шт.

Бумага хроматографическая, импрегнированная нитратом серебра.

Стандартный раствор KI – $T_{KI} = 10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Стандартный раствор KBr – $T_{KBr} = 10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Исходные стандартные растворы иодид- и бромид-ионов используются для приготовления серии стандартных растворов смесей ионов.

Выполнение работы

1. Провести расчет объемов исходных стандартных растворов I⁻ и Br⁻-ионов, необходимых для приготовления серии смесей стандартных растворов, в соответствии с таблицей 1.7.1, исходя из соотношения

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Пример расчета объема исходного стандартного раствора (V_1) йодида калия с $C_{I^-} = 10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$, который необходимо ввести в колбу № 1 ($V_2 = 50 \text{ мл}$), чтобы при разбавлении получить раствор с концентрацией $C_2 = 8,0 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{8 \cdot 50}{10} = 40 \text{ мл.}$$

Аналогичным образом провести расчет объемов V_1 для растворов KI и KBr, которые надо смешать в мерных колбах в соответствии с их нумерацией. Результаты расчета внести в рабочую таблицу 1.7.1.

2. Приготовление серии смесей стандартных растворов I⁻ и Br⁻-ионов.

В мерные колбы на 50 мл, маркированные 1, 2, 3, 4 отмерить с помощью бюретки (в соответствии с таблицей 1.7.1) рассчитанные объемы исходного стандартного раствора KI с концентрацией йодид-ионов $10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

В те же колбы с помощью бюретки и, в соответствии с таблицей 1.7.1, отмерить нужные объемы исходного стандартного раствора KBr с концентрацией бромид-ионов $10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Довести уровень растворов в колбах до метки дистиллированной водой.

Таблица 1.7.1

Номер колбы	Построение калибровочного графика						Анализ хроматографируемой смеси			
	Концентрация в стандартных растворах, C , $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$		Объем стандартных растворов, V_1 , мл		Высота зон-пиков, для стандартных растворов h , мм		Высота зон-пиков, для анализируемого раствора h , мм		Концентрация в анализир. растворе, C , $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$	
	Γ	Br^-	Γ	Br^-	Γ	Br^-	Γ	Br^-	Γ	Br^-
1	8,0	1,0								
2	6,0	2,0								
3	4,0	3,0								
4	2,0	4,0								
Задача										

Аналогичным образом провести расчет объемов V_1 для растворов KI и KBr, которые надо смешать в мерных колбах в соответствии с их нумерацией. Результаты расчета внести в рабочую таблицу 1.7.1.

2. Приготовление серии смесей стандартных растворов Γ и Br^- -ионов.

В мерные колбы на 50 мл, маркированные 1, 2, 3, 4 отмерить с помощью бюретки (в соответствии с таблицей 1.7.1) рассчитанные объемы исходного стандартного раствора KI с концентрацией йодид-ионов $10 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

В те же колбы с помощью бюретки и, в соответствии с таблицей 1.7.1, отмерить нужные объемы исходного стандартного раствора KBr с концентрацией бромид-ионов $10 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Довести уровень растворов в колбах до метки дистиллированной водой.

3. Подготовка и правила работы с капилляром

Исследуемые и стандартные растворы наносят на стартовую линию хроматографической бумаги калиброванным стеклянным капилляром вместимостью 1,0 – 3,0 мкл. Готовый капилляр должен храниться чистым и мгновенно заполняться жидкостью. Загрязненный капилляр промывают спиртом или ацетоном. Если при заполнении раствором в капилляр попадает пузырек воздуха, следует продуть его маленькой резиновой грушей.

Хранить капилляр лучше всего в закрытом бюксе под слоем дистиллированной воды. Достают капилляр из бюкса пинцетом, помещают на кусочек фильтровальной бумаги и, не касаясь его пальцами, переносят с

помощью пинцета в специальный пластмассовый зажим (рисунок 1.7.2.).

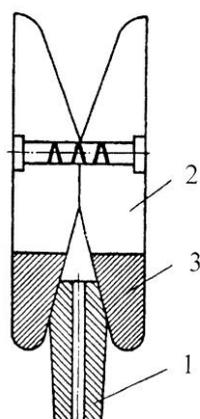


Рисунок 1.7.2. – Схема закрепления капилляра.
1 – капилляр; 2 – зажим; 3 – резиновые наконечники.

Внимание! Чтобы получить удовлетворительную хроматограмму, а значит и результаты анализа, необходима предварительная тренировка в пользовании капилляром. Для этого на обычную фильтровальную бумагу капилляром наносят серию пятен дистиллированной воды, добиваясь, чтобы площади их были максимально близки. Равновеликость пятен по размеру достигается аккуратностью, тренировкой и соблюдением следующего условия: кончик капилляра погружается в раствор слегка и, если капилляр заполнился, жидкость, оставшаяся на его внешней стороне, осторожно снимают кусочком фильтровальной бумаги, не касаясь при этом торца капилляра.

4. Получение первичной хроматограммы.

На чистые и сухие часовые стекла наливают небольшие объемы (не более 1 мл) стандартных и исследуемого (задача) растворов.

На импрегнированной бумаге, помещенной на сухую и чистую подложку (пластинку из обычного или органического стекла), на расстоянии 2 – 2,5 см от нижнего края бумаги проводят простым карандашом *линию старта*, где отмечают 6 точек с интервалом 1 – 1,5 см друг от друга. На места, помеченные точками, наносят стеклянным капилляром, закрепленным в пластмассовый зажим пробы из четырех стандартных растворов смесей и две пробы исследуемого раствора. Перед нанесением пробы исследуемого и каждого стандартного раствора смеси капилляр трижды промывают этим раствором. А при нанесении пробы, капилляром слегка прикасаются к точке на стартовой линии.

При этом раствор из капилляра легко впитывается в бумагу. В результате протекания химической реакции в месте впитывания наносимого раствора образуется круглая зона малорастворимых осадков. В пределах этой зоны находятся также непрореагировавшие определяемые ионы. Полоску хроматографической бумаги с полученными на ней круглыми зонами осадков называют *первичной хроматограммой*.

5. Получение и обработка вторичной хроматограммы

Нижний край бумаги с первичной хроматограммой через прорезь в крышке хроматографической камеры погружают на 0,5 см в находящуюся в ней воду и закрепляют в строго вертикальном положении так, чтобы полоска бумаги не касалась ни стенок, ни дна камеры. При формировании хроматограммы вода поднимается вверх по волокнам бумаги, захватывает непрореагировавшие ионы из зоны первичной хроматограммы и перемещает их к участкам бумаги, где содержатся свежие порции импрегната. В результате протекания химических реакций на бумаге проявляются зоны осадков в виде правильных пиков.

Таким образом, получают *вторичную хроматограмму*. На ее образование требуется 20 – 40 мин, в зависимости от высоты h образующихся хроматографических зон. Готовую хроматограмму вынимают из камеры, слегка подсушивают на воздухе, а затем обрабатывают, фиксируя на ней карандашом вершины пиков зон. С помощью линейки измеряют высоты от точек нанесения растворов до точек фиксированных вершин пиков. Иногда высоту пиков-зон лучше измерять на еще влажной хроматограмме, где они более контрастны.

Вначале образуется зона менее растворимого осадка, а над ней – зона более растворимого. Высота пика второй зоны (h_2) определяется по разности между высотой суммарного пика H и высотой пика (h_1).

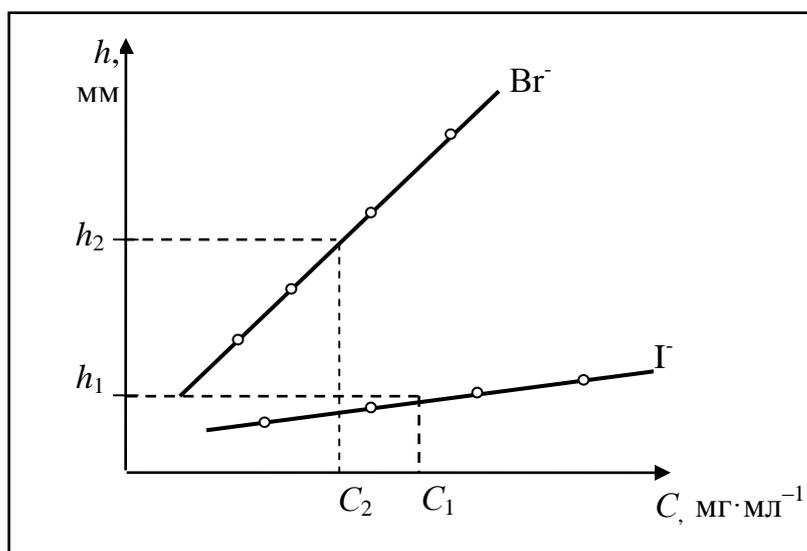


Рисунок 1.7.3. – Градуировочные графики зависимости высот хроматографических зон от концентрации иодид- и бромид-ионов в стандартных растворах

Иногда, в случае проявления на хроматограмме деформированных зон (рисунок 1.6.3), можно проводить определение по не полностью сформированным зонам, выявляя вершину пика экстраполяцией, посредством продолжения наметившихся контуров сторон пика до их взаимного пере-

сечения.

Результаты измерения высоты пиков h_1 и h_2 заносят в рабочую таблицу 1.7.1.

7. Построение градуировочного графика.

По результатам измерения высот пиков h_1 и h_2 на вторичной хроматограмме построить калибровочные графики для Γ и Br^- ионов в координатах $h = f(C)$ – рисунок 1.7.3.

8. Определение концентрации иодид- и бромид-ионов в исследуемом растворе.

По опытным значениям высоты пиков (h_1 и h_2) с помощью градуировочного графика найти концентрации ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) иодид- и бромид-ионов в исследуемом растворе.

9. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

10. По окончании работы привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Важнейшее место среди физико-химических методов анализа занимает группа электрохимических методов. Их отличает доступность, специфичность – возможность определять концентрацию отдельных ионов в присутствии многих других. Электрохимические методы анализа включают в себя методы исследования и анализа, основанные на явлениях, которые протекают на электродах, находящихся в контакте с анализируемым раствором, а также в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки.

Электрохимические методы можно классифицировать следующим образом:

- методы без протекания электродной реакции (кондуктометрия);
- методы, основанные на протекании электродных реакций в отсутствии тока (потенциометрия) или под током (кулонометрия, полярография).

Во всех случаях аналитическим сигналом является измеряемый электрический (сила тока, напряжение) или электрохимический параметр (электропроводимость раствора, поляризация электродов).

Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрации веществ в широком интервале ($1 - 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) и могут быть легко автоматизированы.

2.1. Потенциометрические методы анализа (потенциометрия)

В основе потенциометрических методов лежит зависимость равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе, в котором электрод находится. Как любой другой физико-химический метод, потенциометрия бывает прямой и косвенной. И в том и в другом случае анализ проводят в потенциометрической ячейке (рисунке 2.1.1), состоящей из двух электродов – электрода сравнения (1) и индикаторного электрода (2), помещенных в исследуемый раствор электролита (3). Во внешней электрической цепи электроды подключены к измерительному прибору (4) – потенциометру, измеряющему разность потенциалов электродов ячейки или потенциал индикаторного электрода относительно потенциала электрода сравнения, который в данных условиях является величиной постоянной ($\varphi_{\text{ср}} = \text{const}$), тогда как потенциал индикаторного (измерительного) электрода таковой не является ($\varphi_{\text{инд}} \neq \text{const}$). Эта разность носит название электродвижущей силы (ЭДС) потенциометрической ячейки: $\text{ЭДС} = \Delta\varphi = \varphi_{\text{ср}} - \varphi_{\text{инд}}$.

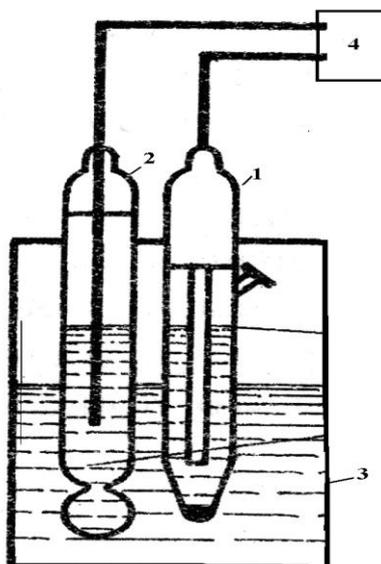


Рисунок 2.1.1 – Потенциометрическая ячейка

Таким образом, пара электродов, погруженная в потенциометрическую ячейку с раствором электролита, представляет собой гальванический элемент (ГЭ), а разница потенциалов между ними – ЭДС гальванического элемента. Один электрод, сам по себе, является полуэлементом, обладающим, в зависимости от условий, собственным потенциалом, природу и

возникновение которого можно пояснить следующим образом.

При погружении пластинки какого-либо металла (1) в воду (2) на его поверхности спонтанно возникают процессы, приводящие к образованию двойного электрического слоя (рисунок 2.1.2). Ионы металла из кристаллической решетки под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в воду, заряжая ее положительно (ϕ_+). Электроны остаются на поверхности металла и заряжают ее отрицательно (ϕ_-). Между поверхностью металла и раствором устанавливается динамическое равновесие:

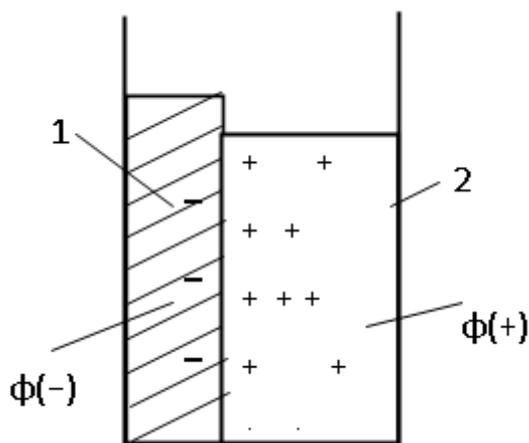


Рисунок 2.1.2 - Двойной электрический слой

Так на границе раздела фаз раствор-поверхность металла образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов $\Delta\phi = \phi_+ - \phi_-$, возникшая на границе раздела «металл-раствор», при условии установившегося равновесия, называется равновесным электродным потенциалом (ϕ_p) и рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\phi_p = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (2.1.1.)$$

где ϕ^0 – стандартный электродный потенциал (потенциал, определенный при стандартных условиях), В; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе.

Заменяя в уравнении (2.1.1) константы R и F их численными значениями, а натуральный логарифм десятичным, при температуре 298 К (25 °С) получаем:

$$\varphi_p = \varphi^{0+} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Men}^+}$$

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы, при помощи которых можно вычислить или измерить абсолютное значение электродного потенциала, которые используются при электрохимических расчетах. В связи с этим электродные потенциалы измеряют относительно определенного стандарта.

Стандартный водородный электрод. В качестве такого стандарта принят нормальный водородный электрод (НВЭ), представляющий собой (рисунок 2.1.3) стеклянный баллон, в который впаяна платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью (мелкодисперсной платиной) и погруженная в 1 н раствор кислоты, через который пропущен газообразный водород, адсорбирующийся на поверхности платиновой черни.

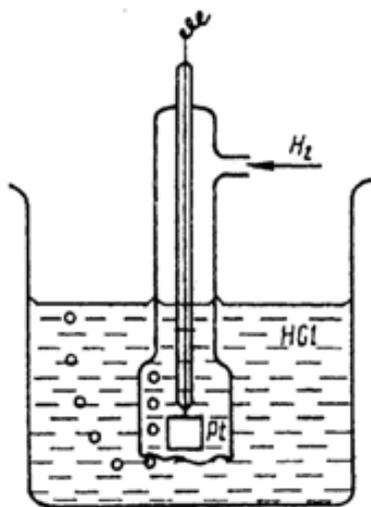
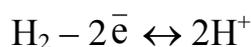


Рисунок 2.1.3 – Стандартный водородный электрод (СВЭ)

В общем случае потенциал водородного электрода определяется равновесием окислительно-восстановительной полуреакции, протекающей на электроде (электродной полуреакции),



и рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varphi_{2 \text{ H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2 \text{ H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg\left(\frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}}\right). \quad (2.1.2)$$

Однако при выполнении стандартных условий:

$$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ н}; \quad P_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}; \quad t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

второе слагаемое в уравнении (2.1.2) обращается в нуль:

$$\varphi_{2 \text{ H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2 \text{ H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.$$

В 1953 г. по международному соглашению ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) стандартный потенциал СВЭ принят равным нулю и за точку отсчета потенциалов всех электродов, измеренных относительно него и имеющих табличные значения.

Схематически водородный электрод может быть представлен следующим образом



где одна вертикальная черта отделяет твердую и газообразную фазы от жидкой, а две вертикальные черты – от второго электрода.

При условии, если $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{H}^+} \neq 1 \text{ моль/л}$, то есть водородный электрод не является стандартным, уравнение (2.1.2) упрощается:

$$\varphi_{2 \text{ H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН}. \quad (2.1.3)$$

Это уравнение лежит в основе определения кислотности ($\text{рН} = -\lg a_{\text{H}^+}$) анализируемого раствора с использованием водородного электрода.

2.1.1. Электроды сравнения в потенциометрии

Электроды сравнения служат эталонами, по отношению к которым измеряют потенциалы индикаторных электродов. Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени потенциалом, не изменяющимся при прохождении небольшого тока. Обычно в качестве электродов сравнения используют хлорсеребряный и каломельный электроды, которые представляют собой металлические электроды, находящиеся в контакте с мало-растворимой солью этого металла и содержащими избыток другой соли с одноименным анионом. Следует напомнить, что стандартные потенциалы

всех электродов сравнения измерены относительно нормального водородного электрода, стандартный потенциал которого условно принимается за нуль.

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в раствор KCl (рисунок 2.1.4, а):

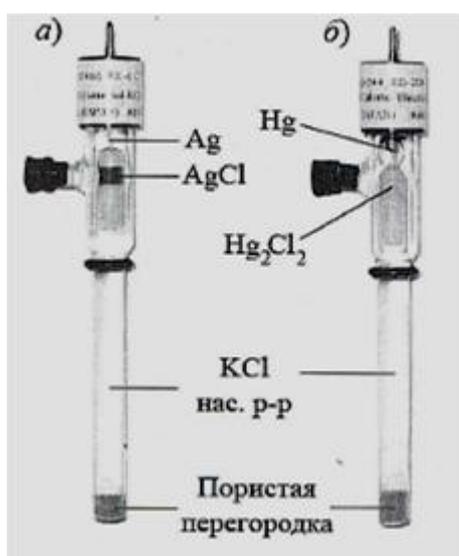


Рисунок 2.1.4 – Электроды сравнения:
а) хлорсеребряный, б) каломельный

Потенциал такого электрода определяется электродной полуреакцией, где рабочим веществом является AgCl :



и рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Активности конденсированных фаз AgCl и Ag равны единице.

Каломельный электрод (КЭ) состоит платиновой проволоочки, погруженной в каплю металлической ртути, находящейся в контакте с пастообразной каломелью Hg_2Cl_2 (рисунок 2.1.4, б). Внутренним раствором в каломельном электроде также является раствор KCl :



Рабочим веществом, в данном случае, является каломель (Hg_2Cl_2) и электродная реакция протекает следующим образом



Поскольку активности твердых фаз в уравнении Нернста не учитываются, равновесный потенциал каломельного электрода также определяется только концентрацией хлорид-ионов в анализируемом растворе

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Следует заметить, что стандартные потенциалы хлорсеребряного и каломельного электродов сравнения зависят от концентрации KCl во внутреннем растворе электрода и являются справочными величинами.

2.1.2. Индикаторные электроды в потенциометрии

Независимо от вида потенциометрии (прямая или косвенная) индикаторные электроды должны быть устойчивы к веществам, находящимся в растворе, и реагировать только на изменение концентрации определяемых ионов. То есть потенциал индикаторного электрода должен быть обратимым относительно определяемого иона и изменяться с изменением его активности в соответствии с уравнением Нернста. В потенциометрии в качестве индикаторных электродов применяют как классические *металлические* электроды, в которых электрический ток между электродом и раствором переносится электронами, так и *мембранные* (ионоселективные), в которых электрический ток переносится ионами.

Металлические электроды подразделяются на электроды 1 и 2 рода.

Металлические электроды 1 рода представляют собой пластинку или проволоку из активного металла (Ag , Pb , Cu , Cd и др), погруженную в раствор соли этого металла, а это значит, что равновесный потенциал электрода обратим относительно катиона металла и определяется его концентрацией (активностью):

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Для определения концентрации, например ионов серебра в растворе AgNO_3 , составляется гальваническая цепь из серебряного измерительного электрода и каломельного электрода сравнения, стандартный потенциал которого известен:



и определяется ЭДС гальванического элемента

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{КЭ(нас)}},$$

откуда по разнице величин ЭДС и потенциала КЭ находят потенциал индикаторного (измерительного) Ag-электрода и по формуле (2.1.4) рассчитывают концентрацию ионов Ag^+

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = \frac{(\varphi_{\text{инд}} - \varphi_{\text{инд}}^0)n}{0,059} \quad (2.1.4)$$

Потенциал индикаторного электрода должен устанавливаться быстро и давать воспроизводимые результаты. Для большинства же металлов это не характерно. Однако у многих электродов воспроизводимость результатов значительно улучшается, если использовать не просто металл, а его амальгаму, то есть раствор металла в ртути. Так получают амальгамные электроды.

Амальгамные электроды. Их потенциал зависит не только от активности ионов металла в растворе, но и от активности металла в амальгаме ($a_{\text{Me(Hg)}}$)

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me(Hg)}}}.$$

Редокси-электроды (инертные металлические электроды) занимают особое место среди металлических индикаторных электродов и служат для измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) используемой системы. Для их изготовления используют благородные металлы: платина, золото, иридий, осмий или графит. Сами металлы индифферентны по отношению к компонентам анализируемой системы. Они выполняют лишь функцию переносчика электронов от восстановителя к окислителю, сама же реакция протекает в растворе.

Окислительно-восстановительный потенциал таких электродов зависит от отношения концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм редокси-пары. Например, (рисунок 2.1.5) при определении редокси-потенциала системы ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) используется Pt-электрод – переносчик электронов.

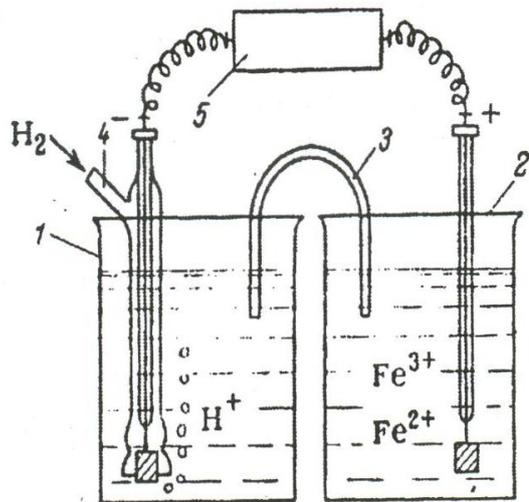
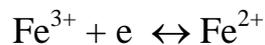


Рисунок 2.1.5 – Схема гальванического элемента с НВЭ для измерения ОВП системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

- 1 – сосуд с НВЭ; 2 – сосуд с Pt-электродом; 3 – электролитический мост;
 4 – трубка для подачи газообразного водорода;
 5 – измерительный прибор

Величина потенциала такого электрода при установившемся равновесии в системе:



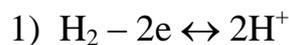
определяется по уравнению Нернста

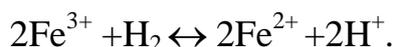
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

где выражение, стоящее под знаком логарифма, представляет соотношение активностей окисленной (ox) и восстановленной (red) форм данной редоксипары. А электродвижущая сила ГЭ, равная разнице стандартных потенциалов окислителя и восстановителя ($\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ox}}^0 - \varphi_{\text{red}}^0$) определится следующим образом:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77$$

Суммарная реакция может быть записана через две полуреакции, протекающие на электродах:





Металлические электроды 2-го рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженного в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимой соли металла. Такие электроды становятся чувствительными к концентрации анионов этой соли. К ним относятся электроды сравнения – хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие. Электроды второго рода обычно применяют как электроды сравнения, хотя их можно использовать для определения анионов трудно растворимых соединений.

Ионоселективные (мембранные) электроды ИСЭ – электрохимические полуэлементы с относительно высокой специфичностью к определенному виду потенциалопределяющих ионов в присутствии посторонних. В основе их действия лежит способность ионов, входящих в состав мембраны электрода, обмениваться на одноименные ионы анализируемого раствора. ИСЭ бывают с твердыми кристаллическими и некристаллическими и с жидкими мембранами. Наибольшее распространение получили электроды с жидкими и твердыми некристаллическими мембранами.

В работе ионоселективных электродов используется не электрохимическая реакция с переносом электронов, а разность потенциалов, возникающая на внутренней и внешней поверхностях мембраны, то есть на двух поверхностях раздела твердой и жидких фаз, за счет разницы активностей ионов во внешнем и внутреннем растворах. Первая поверхность раздела – внутренняя поверхность мембраны и внутренний раствор электрода, вторая – внешняя поверхность мембраны и внешний (анализируемый) раствор. В ИСЭ мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор, химическая природа последнего и определяет селективность данного электрода по отношению к тому или иному анализируемому иону, его рабочую функцию.

Из категории ИСЭ с твердой некристаллической мембраной наиболее широко применяется многочисленная группа стеклянных электродов, наделенных индивидуальными рабочими функциями, которые указываются в паспорте электрода. Их используют для определения концентрации ионов водорода, натрия, калия, лития, кальция и др. в различных биологических пробах – крови, плазме, сыворотках, тканях животного происхождения и пр., в объектах окружающей среды – водах природных бассейнов, тканях растений, различных экстрактов из них и т.д.

Наибольшее практическое применение нашел стеклянный электрод с водородной функцией для определения рН в широком интервале шкалы кислотности. Мембрана стеклянного электрода (рисунок 2.1.6) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик (1), изготовленный из стекла

специального состава (10% Li₂O, 10% CaO и 80% SiO₂) и заполненный 0,1 н раствором HCl (3). Внутри шарика помещен хлорсеребряный электрод (2). Это устройство обычно закрывают защитным корпусом (6). Электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом:



Ионы водорода на внешней поверхности мембраны находятся в равновесии с ионами водорода в исследуемом растворе и на границе раздела возникает потенциал – φ_1 за счет разницы в их активности. Аналогично на границе раздела внутренней поверхности мембраны и внутреннего раствора электрода возникает потенциал –

$$\varphi_2 = \text{const.}$$

Суммарный потенциал стеклянной мембраны равен

$$\varphi_M = \Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2.$$

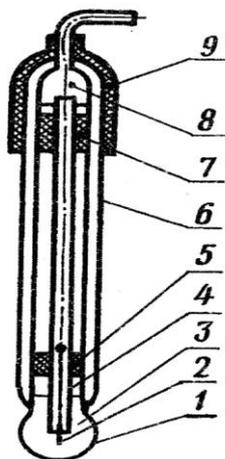


Рисунок 2.1.6. – Стеклянный электрод с водородной функцией: 1 – мембрана; 2 – ХСЭ; 3 – раствор HCl; 4 – парафин; 5, 7 – резиновые пробки; 6 – корпус; 8 – смола; 9 – колпачок

Перед началом работы, для выравнивания потенциалов на внутренней и внешней поверхности мембраны ($\Delta\varphi = 0$), электрод выдерживают в течение суток в 0,1 н растворе HCl. Таким образом, потенциал мембраны стеклянного электрода с водородной функцией характеризует кислотность исследуемого раствора и связан с pH выражением

$$\varphi = K + 0,059 \lg a_{H^+} = K - 0,059 \text{pH},$$

где $K = 0,340$ В – постоянная стеклянного электрода.

В электродах с жидкой мембраной раствор сравнения отделен от анализируемого тонким слоем органической жидкости, не смешивающейся с водой, но селективно реагирующей с определяемым ионом. Слой ионочувствительной жидкости получается пропиткой этой жидкостью пористой гидрофобной мембраны из пластика. Схема жидкостного ионоселективного электрода показана на рисунок 2.1.7.

Внутренний хлорсеребряный электрод (1) погружен в раствор MCl₂, где M – определяемый катион. Ионочувствительная органическая жидкость в резервуаре (2) пропитывает пористую мембрану (3), которая одной стороной (внутренней) соприкасается с внутренним раствором MCl₂, а

другой (внешней) – с анализируемым раствором.

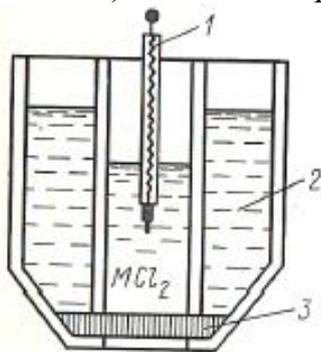


Рисунок 2.1.7 – Жидкостный ионоселективный электрод

Большую группу ИСЭ представляют миниатюрные *сенсibilизированные электроды*, которые отличаются от рассмотренных выше тем, что представляют собой, как правило, не полуэлемент, а полный гальванический элемент, то есть в конструкции которого, уже предусмотрен электрод сравнения. Так работают *газовые электроды*, получившие наибольшее практическое распространение и ставшие прототипами современных *ферментных электродов* и

электродов нового поколения – *бактериальных*.

2.1.3. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Прямая потенциометрия основана на измерении потенциала индикаторного ионоселективного электрода, погруженного в исследуемый раствор, относительно электрода сравнения и расчете концентрации (активности) ионов согласно уравнению Нернста (2.1.4). Прямые потенциометрические методы стали называть *ионометрическими* методами анализа или *ионометрией*.

В аналитической практике часто приходится проводить определение исследуемых ионов в присутствии посторонних. Поэтому для таких случаев важно знание коэффициента селективности (K), характеризующего чувствительность данного электрода к определяемому (M_1) иону в присутствии постороннего (M_2):

$$K_{M_1/M_2},$$

и его учет при расчете потенциала электрода по уравнению Никольского:

$$\varphi(M_1^{n_1+}) = \varphi^0(M_1^{n_1+}) + \frac{0,059}{n_1} \lg[aM_1^{n_1+} + K_{M_1/M_2} \cdot a^{n_2/n_1}(M_2^{n_2+})]$$

где n_1 и n_2 – заряды соответственно определяемого и постороннего ионов.

Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН. Эта группа методов интенсивно развивается в связи с успехами в конструировании и улучшении качества ионоселективных электродов, позволяющих проводить анализ быстро и точно, в том числе в создании комбинированных электродов.

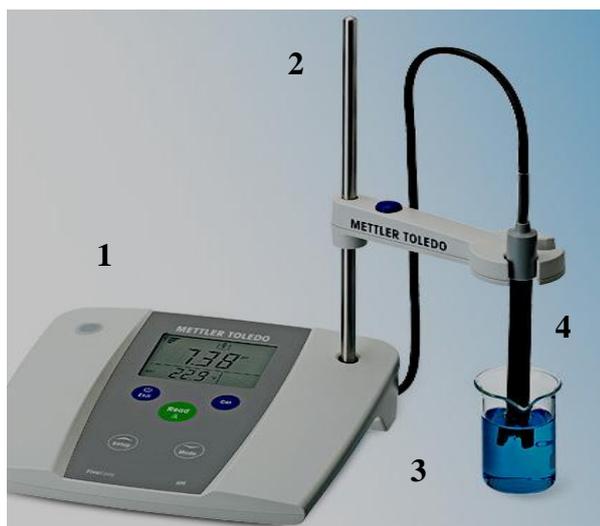


Рисунок 2.1.8 – Общий вид установки для определения рН методом прямой потенциометрии:

1 – рН-метр; 2 – штатив; 3 – анализируемый раствор;
4 – комбинированный электрод

На рисунке 2.1.8, иллюстрирующем установку определения рН методом прямой рН-метрии, приведен компактный современный комбинированный электрод (4), в конструкции которого предусмотрено наличие стандартного электрода и индикаторного электрода с водородной функцией.

Ионометрический метод рекомендован как международный стандарт для анализа нитратов в овощах и фруктах, кислотности кофе, чая, вин, напитков и др..

2.1.4. Потенциометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что в потенциометрическую ячейку помимо индикаторного электрода и электрода сравнения, образующих гальванический элемент (рисунок 2.1.1), вводят бюретку с титрантом (рисунок 2.1.9). За ходом титрования следят по изменению ЭДС или равновесного потенциала индикаторного электрода.

Реакции потенциометрического титрования должны протекать количественно, в точном соответствии со стехиометрией, с высокой скоростью и быть необратимыми. Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации определяемого вещества соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

В этих методах в ходе титрования измеряют изменение ЭДС потенциометрической ячейки (E , мВ) или рН и строят кривую титрования в ко-

ординатах: $E = f(V_{\text{титр}})$ или $\text{pH} = f(V_{\text{титр}})$, где $V_{\text{титр}}$ – объем прилитого титранта.

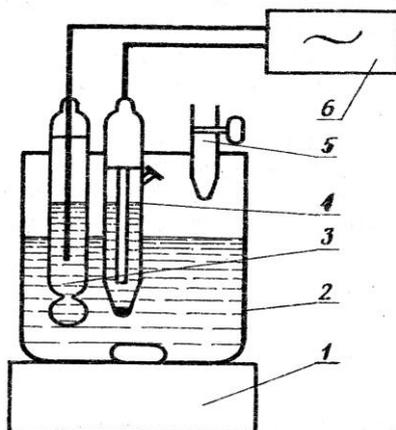


Рисунок 2.1.9 – Потенциометрическая ячейка для титрования:
 1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка для анализируемого раствора;
 3 – индикаторный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод;
 5 – бюретка; 6 – pH-метр

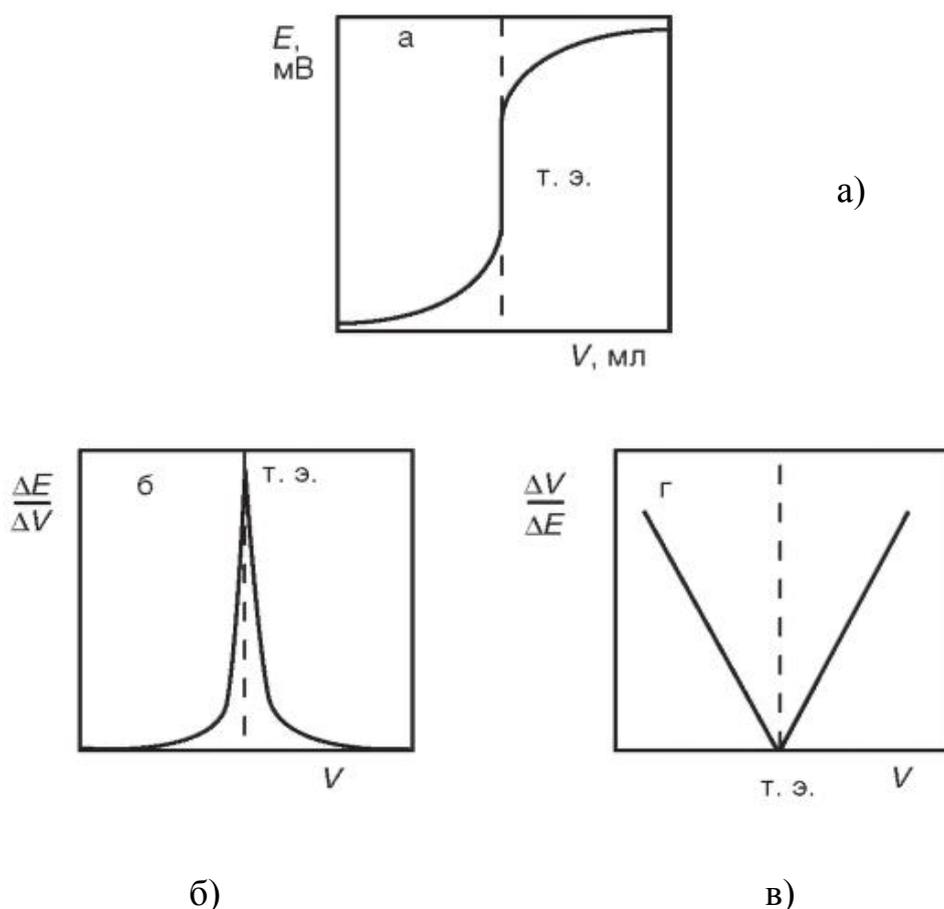


Рисунок 2.1.10 – Типы кривых потенциометрического титрования:
 а) обычная S-образная кривая, б) дифференциальная кривая,
 в) кривая Грана

Для определения точки эквивалентности (V_9) используют три метода построения кривой титрования: обычная S-образная кривая, дифференциальная кривая и кривая Грана (рисунок 2.1.10). Метод Грана чаще применяют при титровании очень разбавленных растворов.

В потенциометрическом титровании используются все типы реакций: нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования. Выбор индикаторного электрода определяется типом реакции. На рисунке 2.1.11 приведена S-образная кривая осадительного потенциометрического титрования исследуемого раствора нитрата серебра стандартным раствором хлорида натрия по уравнению

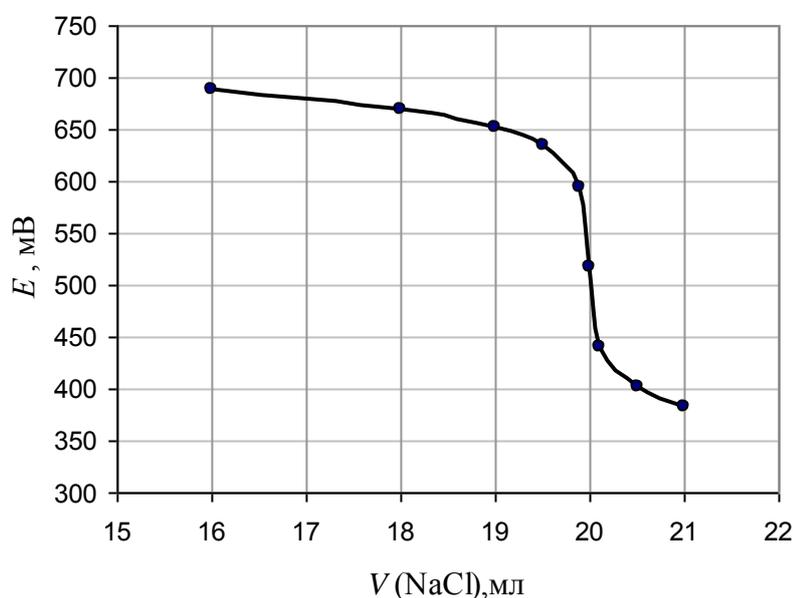
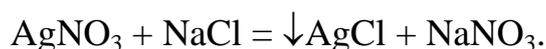


Рисунок 2.1.11 – Кривая потенциометрического титрования ионов Ag^+ стандартным раствором NaCl

Измерение ЭДС при прямой и косвенной потенциометрии проводят с помощью потенциометра – прибора, в котором смонтирована вся электрическая схема установки с выводом контактов для подключения гальванического элемента

Контрольные вопросы

1. В чем сущность потенциометрических методов анализа?
2. Какой процесс вызывает возникновение электродного потенциала?
3. Уравнение Нернста? Пояснить смысл входящих в него величин.

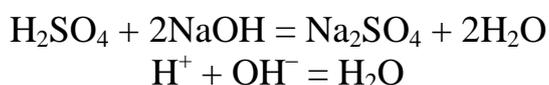
4. Что такое стандартный электродный потенциал и как его определяют экспериментально?
5. Принцип устройства стандартного водородного электрода, электродная реакция.
7. Как возникает ЭДС гальванического элемента?
9. Электроды сравнения – хлорсеребряный и каломельный. Их устройство, функция, принцип действия, электродная реакция.
10. Классификация индикаторных электродов. Их функция и отличие от электродов сравнения.
11. Металлические индикаторные электроды 1 и 2 рода. Механизм их действия.
12. Основные типы ионоселективных электродов? Как они устроены и на чем основан их принцип действия.
13. Как устроен стеклянный электрод? На чем основана функция ионной селективности группы стеклянных электродов?
14. В чем сущность прямой потенциометрии (ионометрии)? Достоинства и недостатки метода.
15. В чем суть метода потенциометрического титрования? В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловлен выбор координат?

2.1.5. Практические работы по потенциометрии

Лабораторная работа № 5

Определение массы серной кислоты H₂SO₄ методом потенциометрического титрования

В основе потенциометрического определения массы серной кислоты лежит реакция кислотно-основного титрования. Титрантом является 0,1 н раствор едкого натра NaOH:



В процессе титрования кислоты щелочью происходит изменение pH титруемого раствора, которое регистрируется с помощью прибора – pH-метра. В точке эквивалентности имеет место скачок – резкое изменение pH. Целью работы является определение эквивалентного объема титранта, пошедшего на титрование анализируемого раствора и расчет на его основании массы кислоты в выданной задаче.

Необходимое оборудование, посуда и реактивы

Раствор серной кислоты (задача) получается индивидуально в стакан вместимостью 250 мл.

pH-метр-милливольтметр

Магнитная мешалка

Магнитный стержень

Стеклянный электрод ЭСД-411-04 (измерительный)

Хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ (электрод сравнения)

Стакан для титрования вместимостью 250 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 100 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Едкий натр – 0,1 н раствор

Фильтровальная бумага

Стакан для слива.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством электрохимической ячейки для потенциометрического титрования и правилами работы на pH-метре-милливольтметре.

2. Стакан вместимостью 250 мл вымыть, ополоснуть дистиллированной водой. Получить в него раствор серной кислоты (*задача*) и добавить 100 мл дистиллированной воды. Стержень магнитной мешалки вымыть, ополоснуть дистиллированной водой и аккуратно погрузить в стакан с анализируемым раствором.

3. Электроды приподнять, обсушить фильтровальной бумагой. Стаканчик с дистиллированной водой заменить на стакан с анализируемым раствором, поставив его на магнитную мешалку. Включить двигатель поворотом по часовой стрелке рукоятки на левой стороне корпуса мешалки. Отрегулировать скорость перемешивания таким образом, чтобы воронка на поверхности перемешиваемой жидкости была не слишком большой и не мешала измерениям. Электроды опустить, погрузив их в анализируемый раствор так, чтобы они не соприкасались с вращающимся магнитным стержнем и не находились в воздушном пространстве воронки.

4. Бюретку заполнить титрантом – 0,1 н раствором NaOH выше нулевой отметки. Удалить воздушный пузырь из носика бюретки, установить нижний мениск титранта на нулевой отметке и поместить носик бюретки в стакан с анализируемым раствором.

5. Нажать кнопку «Режим» на лицевой панели прибора. При появлении на индикаторе символа «pH» дождаться установления его постоянного значения. Произвести отсчет показания по индикатору и записать его в рабочую таблицу.

Рабочая таблица

Прилито 0,1 н раствора NaOH, V, мл	pH	$\Delta V(\text{NaOH}),$ мл	ΔpH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$
0		-	-	-

6. Добавить из бюретки 1,0 мл титранта. По достижении постоянного значения pH произвести новый отсчет. Значение pH занесите в таблицу.

7. Добавление новых порций титранта по 1,0 мл каждая, измерение pH и запись производить до тех пор, пока от очередной порции титранта pH не увеличится на 0,25 единицы и более. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение pH. Далее добавлять титрант порциями по 0,1 мл, продолжая измерения и запись объема прилитого титранта и значений pH до тех пор, пока величина ΔpH , достигнув максимума, не начнет уменьшаться, т.е. пока скачок pH не будет пройден. После точки эквивалентности раствор титранта снова приливают по 1,0 мл, добавив еще 4-5 порций. Записав результаты, закончить титрование.

8. Выключить мешалку. Раствор из стакана вылить. Поверхность электродов ополоснуть сначала несколькими порциями дистиллированной воды из промывалки, а затем многократным погружением их в стакан с сменяемой дистиллированной водой. Вымытые электроды погрузить в стаканчик с чистой дистиллированной водой.

Помните – электроды не должны длительное время находиться на воздухе!

9. Остатки титранта вылить, бюретку вымыть и закрепить в штативе.

10. Согласно рабочей таблице провести необходимые расчеты, заполнив все графы.

11. Представить полученные данные в графическом виде, построив S-образную и дифференциальную (рисунок 2.1.12, а и б) кривые титрования.

12. На основании кривых титрования определить точку эквивалентности ($V_{\text{эКВ}}$ – эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование серной кислоты).

13. Расчет массы серной кислоты провести по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эКВ}}(\text{NaOH}) \cdot 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

где: $C(\text{NaOH})$ – нормальная концентрация титранта, моль/л; $1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты, г/моль.

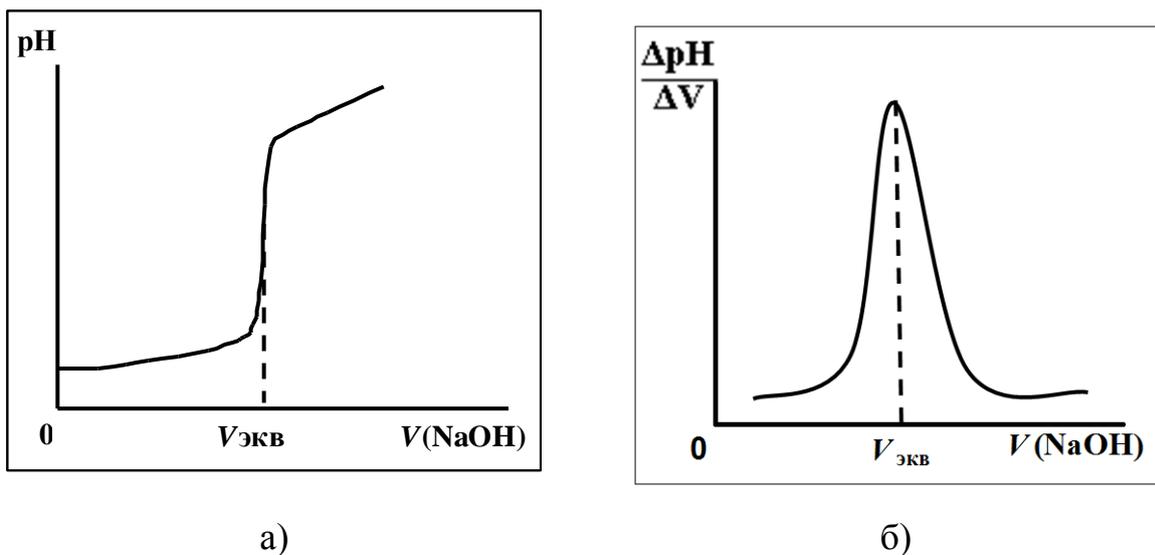


Рисунок 2.1.12 – Кривые потенциметрического титрования
в координатах: а) $\text{pH} - V$; б) $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} - V$

14. По окончании работы сдать рабочее место лаборанту.
15. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

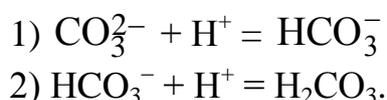
Лабораторная работа № 6 **Определение массы соды Na_2CO_3 методом** **потенциметрического титрования**

В данной работе определение массы соды Na_2CO_3 методом потенциметрического титрования раствором HCl проводится по изменению ЭДС гальванического элемента, который представляет собой стеклянный комбинированный электрод с водородной функцией. Титрование проводится на лабораторном pH-метре 150 МИ, предназначенном для измерения показателя активности ионов водорода (pH), окислительно-восстановительного потенциала, ЭДС и температуры водных растворов.

Являясь сильным электролитом, сода в водном растворе полностью диссоциирует на ионы



Карбонат-ион CO_3^{2-} как анион слабой двухосновной угольной кислоты титруется раствором HCl последовательно по двум ступеням с образованием соответственно бикарбонат-иона и молекулы угольной кислоты:



В результате на кривой титрования фиксируются два экстремума, отвечающие двум точкам эквивалентности, которые могут быть охарактеризованы эквивалентными объемами HCl , пошедшей на титрование карбоната по первой ступени – $V_1(\text{HCl})$ и $V_2(\text{HCl})$, затраченной на его суммарное титрование по двум ступеням.

Необходимое оборудование, посуда и реактивы

Раствор соды (*задача*) получается в стакан вместимостью 250 мл.
рН-метр-милливольтметр 160 МИ (в режиме измерения ЭДС гальванических элементов).

Электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10605 с термодатчиком (Pt-1000).

Магнитная мешалка.

Магнитный стержень.

Стакан для титрования вместимостью 250 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 100 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Титрант – 0,1 н раствор HCl .

Фильтровальная бумага.

Стакан для слива.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством и правилами работы на рН-метре 160 МИ в режиме измерения ЭДС, согласно инструкции (*на рабочем месте*).

2. Включить прибор, нажав кнопку  и удерживая ее в течение 1-2 сек. После включения прибор автоматически выводится на режим «ИЗМЕРЕНИЕ». Кнопкой «ВЫБОР» установить единицы измерения – «mV».

3. В стакан для титрования (250 мл) получить задачу у лаборанта и налить мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды. Опустить в раствор магнитный стержень, поставить стакан на магнитную мешалку и погрузить в него комбинированный электрод, который предварительно следует промыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой.

4. Включить в сеть магнитную мешалку и отрегулировать скорость перемешивания. После установления стабильных показаний считать результат измерения с дисплея и занести его в рабочую таблицу.

Внимание! Обычно время установления показаний не превышает 3 мин с момента погружения датчиков в анализируемую среду. Однако при анали-

зе сильнокислых и сильнощелочных растворов время установления показаний может достигать 10 мин.

5. Бюретку заполнить 0,1 н раствором HCl, удалив из носика воздушные пузырьки и выведя уровень титранта в ней на нулевую отметку.

6. Далее к анализируемому раствору из бюретки приливать по 0,5 мл раствора титранта, снимая и записывая в таблицу показания с pH-метра (E, мВ) после прибавления каждой его порции. Вблизи точек эквивалентности происходит резкое изменение ΔE. Титрование продолжать до тех пор, пока значение ΔE, достигнув второго максимума, не начнет уменьшаться. После того как второй скачок ΔE будет пройден, добавить титрант еще 4–5 раз, записать результаты в таблицу и закончить титрование.

Рабочая таблица

V, мл	ЭДС Ячейки E, мВ	ΔV, мл	ΔE, мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0				
0,5				
1,0 и т.д.				

7. На основании полученных данных построить кривые титрования (рисунки 2.1.13 и 2.1.14) в координатах

$$E - V \quad \text{и} \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} - V,$$

и определить точки эквивалентности V_1 и V_2 , – эквивалентные объемы HCl, пошедшие на титрование, соответственно, ионов CO_3^{2-} и суммы ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- , мл.

Часто скачки потенциала на ступенчатой кривой титрования (рисунок 2.1.13) выражены недостаточно. Для более четкого выявления точек эквивалентности следует построить дифференциальную кривую титрования (рис. 2.1.14), откладывая на оси ординат величины $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ – отношение приращения потенциала к количеству миллилитров прибавленного раствора титранта.

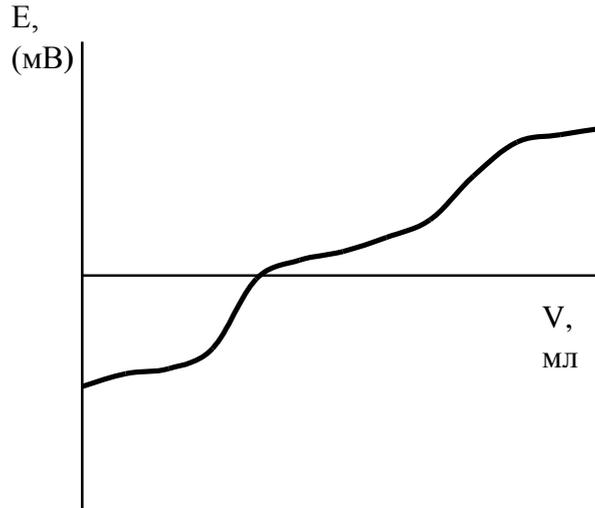


Рисунок 2.1.13 – Кривая потенциометрического титрования ($E = f(V)$) раствора Na_2CO_3 0,1 н. раствором HCl

8. Массу Na_2CO_3 (мг) определить по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_2(\text{HCl}) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 1/2M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

где C – молярная концентрация HCl , моль/л ; $1/2M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 , г/моль.

9. Оформить результаты работы в виде отчета согласно требованиям и сдать преподавателю.

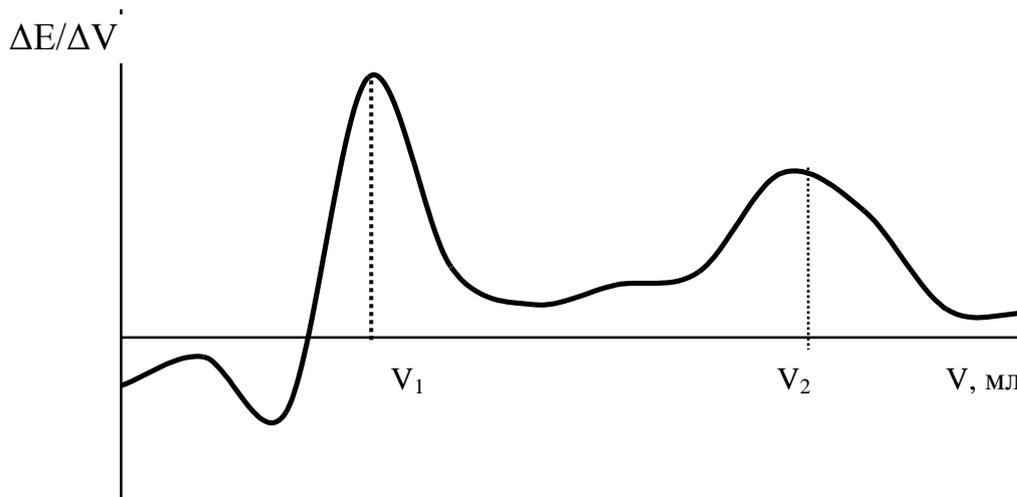


Рисунок 2.1.14 – Кривая потенциометрического титрования в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$

10. По окончании работы выключить прибор нажатием кнопки , промыть электрод и оставить его в стакане с дистиллированной водой. Раствор из бюретки вылить и сдать рабочее место лаборанту.

Лабораторная работа № 7 **Определение концентрации ионов Na⁺ методом** **прямой потенциометрии**

В методе прямой потенциометрии широко используется группа стеклянных ионоселективных электродов, с помощью которых в водных растворах можно определять содержание ионов H⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Ca²⁺ и др., предварительно настроив иономер на определение соответствующего иона по серии контрольных растворов.

В основе определения концентрации ионов натрия методом ионометрии лежит использование индикаторного стеклянного ионоселективного электрода с натриевой функцией (внутренний раствор электрода содержит хлорид натрия 0,1 н концентрации), который находится в равновесии с ионами натрия в исследуемом растворе:



Перед началом работы электрод должен быть выдержан в 0,1 н растворе NaCl не менее 24 ч для выравнивания и стабилизации потенциалов на внутренней и внешней поверхностях стеклянной мембраны. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Определение проводится на лабораторном иономере после анализа серии стандартных растворов NaCl и обработки результатов методом градуировочного графика.

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Иономер лабораторный И-160МИ.
Электрод ионоселективный ЭЛИС-112Na.
Хлорсеребряный электрод ЭСр 10103
Стаканы вместимостью 50мл – 5 шт.
Мерные колбы вместимостью 50 мл – 4 шт.
Пипетка вместимостью 5 мл.
Хлорид натрия – 0,1 н. раствор.
Фильтровальная бумага.
Стакан для слива.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством и правилами работы на лабораторном иономере И-160МИ согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*).

2. Нажатием кнопки  включить прибор и прогреть его в течение 15 мин. После включения прибора автоматически устанавливается режим измерений, который является основным режимом работы. Переход в режим измерений из любого другого режима производится нажатием кнопки «Измерение».

3. Приготовить серию стандартных растворов хлорида натрия для построения градуировочного графика. Для этого в чистых мерных колбах вместимостью 50 мл с помощью пипетки на 5 мл путем последовательных разбавлений исходного 1 н раствора NaCl приготовить четыре эталонных раствора следующих концентраций: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} н. Растворы тщательно перемешать.

Внимание! При приготовлении каждого следующего раствора, не забывать ополаскивать пипетку предыдущим.

4. Заполнить потенциометрическую ячейку приготовленным стандартным раствором (начиная с концентрации 10^{-4} н), предварительно ополоснув им ячейку.

5. Промыть электроды и термодатчик дистиллированной водой, капли удалить фильтровальной бумагой и погрузить в анализируемый раствор. При использовании термодатчика глубина его погружения в анализируемый раствор должна быть не менее 30 мм.

6. Установить на приборе режим «ИЗМЕРЕНИЙ»

7. Нажать кнопку «Автоизмерения». На дисплее иономера отобразится результат измерений.

8. После установления стабильных показаний считать результат и занести показания прибора в рабочую таблицу. Предел допускаемых значений абсолютной погрешности прибора при измерении показателя активности одновалентных ионов составляет $\pm 0,015$. Поэтому измеренное значение рNa следует округлить, оставив в числе два знака после запятой.

Внимание! Время проведения измерений может достигать ~ 3-4 мин с момента погружения электродов в анализируемую среду! Инерционность термодатчика не превышает 1 мин.

Концентрация раствора	pNa	Показания прибора
1 н.	0,18	
10^{-1} н.	1,11	
10^{-2} н.	2,04	
10^{-3} н.	3,01	
10^{-4} н.	4,00	
Задача		

9. Аналогичным образом провести измерение pNa для остальных эталонных растворов и их результаты занести в таблицу.

10. На основании полученных данных построить калибровочный график – зависимость в координатах «показание прибора – pNa» (рисунок 2.1.15).

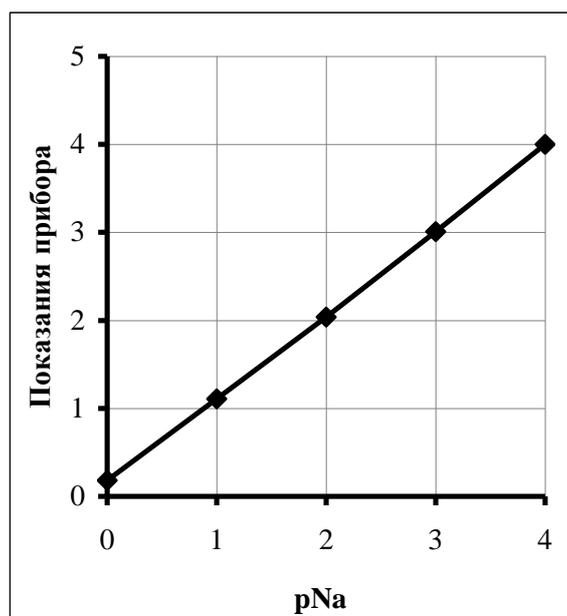


Рисунок 2.1.15 – Калибровочный график для определения pNa методом прямой потенциометрии

11. В стакан вместимостью 50 мл получить задачу. Опустить в выданный исследуемый раствор предварительно вымытые и просушенные электроды и провести измерение. Результат измерений записать в таблицу в строке «Задача».

12. По калибровочному графику определить pNa исследуемого раствора и рассчитать концентрацию (активность) раствора – $pNa = -\lg a_{Na^+}$.

13. Выключить прибор, вымыть потенциометрическую ячейку и электроды, сдать рабочее место лаборанту.

14. Оформить результаты работы согласно требованиям в виде отчета и сдать преподавателю.

2.2. Кондуктометрические методы анализа (Кондуктометрия)

Кондуктометрия объединяет группу методов анализа, основанных на измерении электролитической проводимости исследуемых электролитов. Электролитической проводимостью называется способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами.

Кондуктометрия подразделяется на прямую и косвенную. *Прямая кондуктометрия* – это метод определения содержания растворенного вещества путем непосредственного измерения электрической проводимости раствора электролита известной химической природы. *Кондуктометрическое титрование* – метод анализа, основанный на определении эквивалентного объема титранта путем последовательного измерения электрической проводимости анализируемого раствора после добавления очередной порции взаимодействующего с ним титранта.

Принципиальная схема для проведения кондуктометрических измерений представлена на рисунке 2.2.1. Это обычный мостик Уитсона, питаемый переменным током от генератора (6), где 1 – измерительная кондуктометрическая ячейка с электродами, 2 – магазин сопротивлений. Положение передвигаемого контакта «5» на реохорде подбирается таким образом, чтобы нуль-прибор (7) не показывал ток.

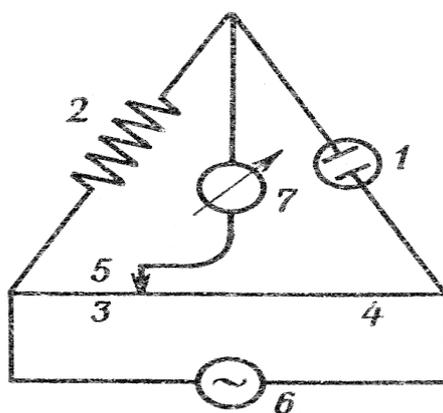


Рисунок 2.2.1 – Мостик Уитсона: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – магазин сопротивлений; 3, 4 – плечи реохорда; 5 – подвижной контакт; 6 – генератор; 7 – микроамперметр

Современная промышленность выпускает комплектные приборы для определения электрической проводимости растворов – мосты переменного тока и кондуктометры, имеющие цифровой отсчет показаний в единицах электрической проводимости.

2.2.1. Электрическая проводимость электролита

Электролитической проводимостью раствора G называется величина, обратная пропорциональная его сопротивлению R , измеряемого в Омах

$$G = \frac{1}{R}$$

то есть единицей электрической проводимости является проводимость проводника с сопротивлением 1 Ом. В системе СИ эта единица получила название Сименс (См) –

$$1 \text{ См} = \frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1}.$$

При прохождении электрического тока, электролит-проводник оказывает току сопротивление R , которое зависит от его химической природы и размеров:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где l – длина проводника, м; S – его поперечное сечение, м², а коэффициент пропорциональности ρ , называемый удельным сопротивлением, Ом · м – характеризует химическую природу электролита. Электрическая проводимость выражается в единицах *удельной* или *эквивалентной электрической проводимости*.

Удельной электрической проводимостью (κ) называют величину, обратную удельному сопротивлению: $\kappa = \frac{1}{\rho}$, а единицей измерения является – [См · м⁻¹; См · см⁻¹]. Удельная электрическая проводимость – это электрическая проводимость 1 м³ (1 см³) электролита, помещенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м (1 см).

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его температуры и растет с увеличением концентрации (рисунок 2.2.2). Однако кривые зависимости удельной электрической проводимости от концентрации растворов обычно проходят через максимум. Линейная зависимость имеет место только в разбавленных растворах. В аналитической практике именно эта область и является рабочей.

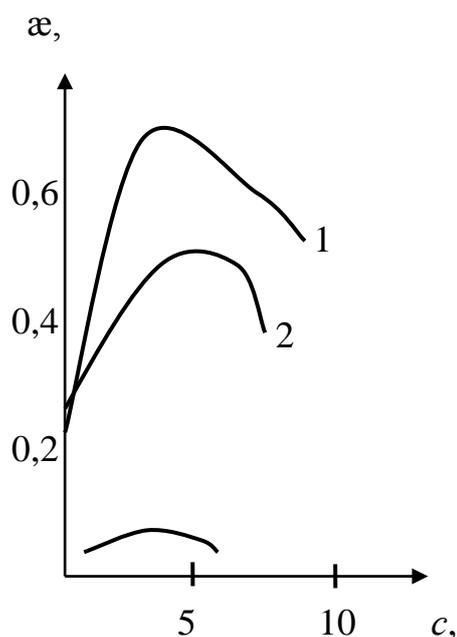


Рисунок 2.2.2 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации: 1 – HCl; 2 – KOH; 3 – CH₃COOH

В концентрированных растворах возрастают силы меж-ионного взаимодействия, приводящие к образованию меж-ионных ассоциатов или ионных пар. В связи с этим увеличивается вязкость растворов, и проявляются другие эффекты, снижающие скорость движения ионов и вызывающие снижение электрической проводимости. Часто электропроводимость электролитов удобно относить к числу эквивалентов растворенного вещества.

Эквивалентной электрической проводимостью (λ_c) называют проводимость растворов, содержащих 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя электродами, расстояние между которыми равно 1 м (1 см). Её единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Удельная и эквивалентная электрические проводимости связаны между собой соотношением

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{C},$$

где C – концентрация раствор, $\text{моль}/\text{м}^3$, или, если концентрация выражается в $\text{моль}/\text{л}$, то

$$\lambda_c = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C}.$$

Эквивалентная электрическая проводимость зависит от числа ионов и их *подвижности*. Подвижность иона определяется скоростью его движения в направлении электрического поля при падении потенциала, равном 1 В на 1 м. С уменьшением концентрации раствора и помех движению заряженных частиц со стороны других ионов эквивалентная электрическая проводимость растет, стремясь при бесконечном разбавлении к предельному значению λ_0 .

Согласно *закону Ф.Кольрауша* об аддитивности проводимости растворов электролитов при бесконечном разбавлении, эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении равна алгебраической сумме проводимостей (подвижностей) катиона и аниона:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}$$

Подвижности ионов в водных растворах мало отличаются друг от друга и для большинства ионов равны $30 \dots 70 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Аномально высокая подвижность ионов H^+ ($349,8 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) и OH^- ($198,3 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) проявляется только в водных растворах и объясняется спецификой механизма их движения.

Связь электрической проводимости разбавленных растворов сильных электролитов с концентрацией выражается *уравнением Л. Онзагера*

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a\lambda_0 + b)\sqrt{C},$$

где «*a*» – коэффициент, характеризующий электрофоретический, а «*b*» – релаксационный эффекты. Оба эффекта связаны с существованием вокруг иона «ионной атмосферы» из противоположно заряженных ионов. Электрофоретический эффект вызывается тем, что центральный ион под действием электрического поля движется в одном направлении, а ионная атмосфера, имеющая противоположный заряд, – в противоположном и тормозит движение иона. Релаксационное торможение обусловлено чередующимися процессами разрушения и формирования ионной атмосферы при движении иона.

Электрическая проводимость водных растворов с ростом температуры повышается на 2,0–2,5 %. Зависимость предельной подвижности ионов от температуры выражают уравнением

$$\lambda_{0(t)} = \lambda_{0(25)}[1 + \alpha(t - 25)],$$

где α – эмпирический коэффициент, зависящий от природы ионов и растворителя.

Конструкции измерительных кондуктометрических ячеек весьма разнообразны. В прямой кондуктометрии, как правило, применяют электрохимические ячейки с жестко закрепленными в них электродами (рису-

нок 2.2.3, а), а в кондуктометрическом титровании – ячейки с погружными электродами (рисунок 2.2.3, б), позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды. В качестве материала для электродов обычно применяется платинированная платина или нержавеющая сталь.

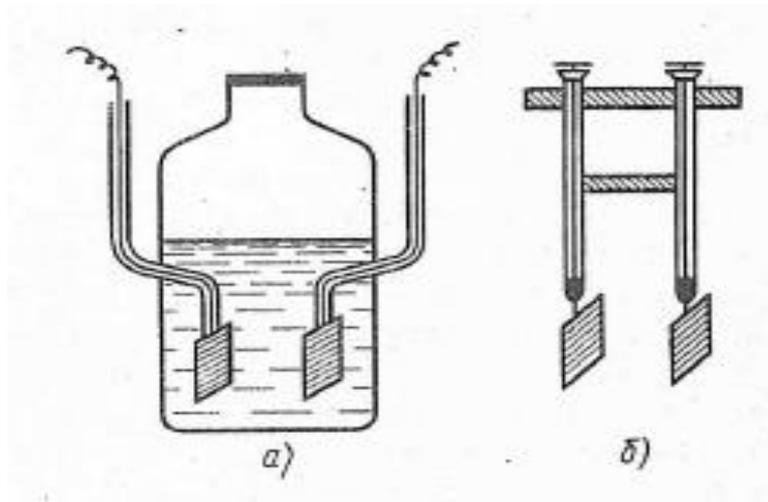


Рисунок 2.2.3 – Ячейки для кондуктометрических измерений:
 а) – ячейка с жестко закрепленными электродами;
 б) – погружные электроды

Очень важной характеристикой для любой кондуктометрической ячейки является ее постоянная – « k », которая является величиной экспериментальной, поскольку зависит от площади электродов, расстояния между ними, формы и объема сосуда. Ее определяют путем измерения сопротивления $R_{ст}$ ячейки, заполненной стандартным раствором КСl, удельная электрическая проводимость которого ($\alpha_{ст}$) известна и рассчитывают по формуле

$$k = \alpha_{ст} R_{ст}.$$

2.2.2. Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных растворов электролитов электрическая проводимость растет линейно с увеличением их концентрации. На практике для аналитических целей обычно используют заранее построенный градуировочный график зависимости электрической проводимости от концентрации ряда стандартных растворов тех или иных электролитов. По нему, после измерения электрической проводимости анализируемого раствора, определяют концентрацию. Одним из основных недостатков кондуктометрии является малая селективность, что ограничивает его применение.

Однако при исследовании растворов моноэлектролитов, то есть растворов, содержащих одно вещество, метод прямой кондуктометрии позволяет:

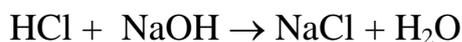
- определять константы равновесия в растворах слабых электролитов и получать информацию о степени их диссоциации;
- определять растворимость малорастворимых соединений;
- осуществлять контроль за процессами образования зародышей и роста кристаллов и др.

Это один из методов контроля качества пищевых продуктов: молока, вин, напитков, кофе, чая. Методом прямой кондуктометрии определяют влажность сыпучих продуктов, в том числе зерна, муки, сахарного песка и др.

2.2.3. Кондуктометрическое титрование

Наиболее распространенным кондуктометрическим методом является кондуктометрическое титрование. В процессе кондуктометрического титрования за ходом реакции следят, измеряя электрическую проводимость анализируемого раствора после добавления каждой новой порции титранта. Изменение электрической проводимости связано с заменой в растворе, по мере протекания реакции, одних ионов другими, с иной проводимостью (подвижностью).

При титровании сильной кислоты, например HCl, сильным основанием – NaOH,



в растворе в любой момент находятся ионы H^+ , Cl^- , Na^+ и OH^- . Электрическая проводимость раствора будет определяться их концентрацией и подвижностями. На рисунке 2.2.4, а приведена схема, поясняющая влияние изменения качественного состава системы в процессе титрования на характер кривой титрования.

Величина C_{Cl^-} в процессе титрования изменяться не будет, а C_{Na^+} будет монотонно возрастать. Величина C_{H^+} будет уменьшаться от исходной практически до нуля в точке эквивалентности (T_3). Величина C_{OH^-} , равная нулю в T_3 , после нее будет возрастать. Таким образом, изменение электрической проводимости (рисунок 2.2.4, б) до T_3 будет определяться действием двух взаимно противоположных тенденций: понижающей за счет уменьшения C_{H^+} и возрастающей за счет C_{Na^+} . Падение проводимости вызывается уменьшением концентрации ионов водорода, имеющих подвижность $350 \text{ См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$, что намного превышает подвижность иона Na^+ [$50 \text{ См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$]. После T_3 начинается резкий подъем электрической проводимости, так как в растворе возрастает концентрация ионов OH^- , подвижность которых составляет $199 \text{ См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$.

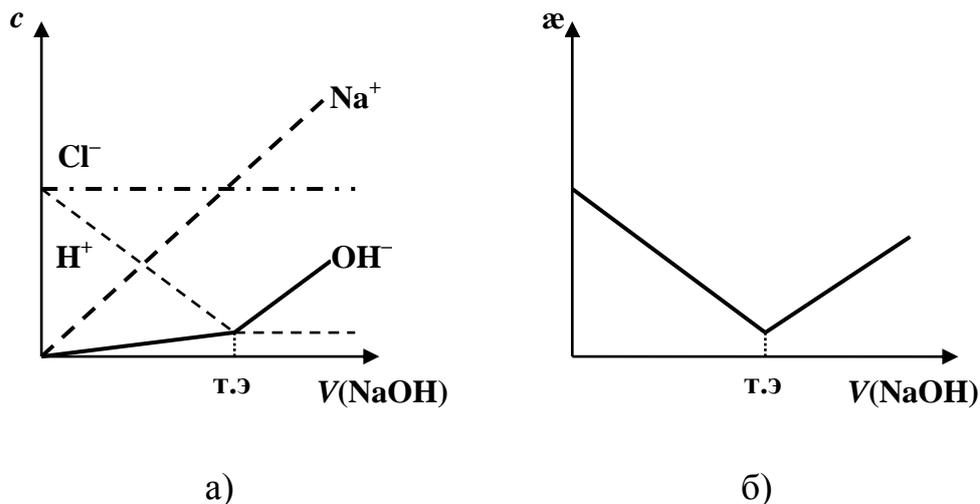


Рисунок 2.2.4. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты:
 а) изменение концентрации ионов при титровании;
 б) изменение удельной электрической проводимости
 (т.э. – точка эквивалентности)

Графическая зависимость удельной электрической проводимости раствора от объёма прилитого титранта называется кривой кондуктометрического титрования. В кондуктометрическом титровании применяют реакции всех используемых в химическом анализе типов: нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

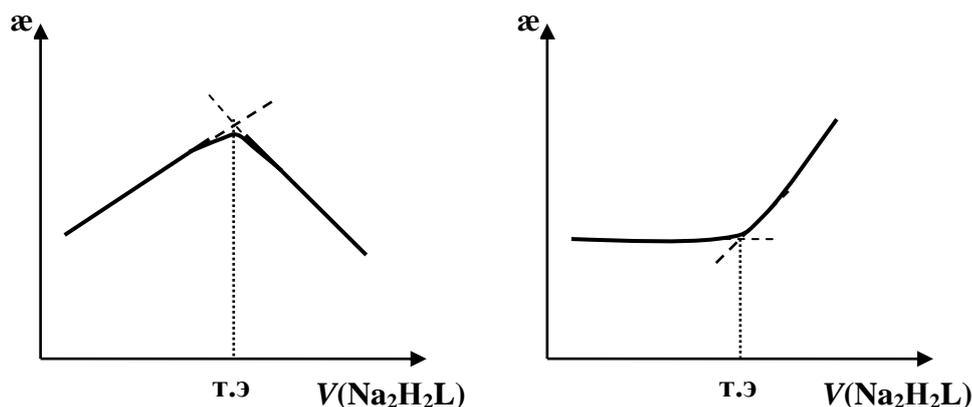


Рисунок 2.2.5 – Кривые кондуктометрического титрования:
 а) Fe^{3+} раствором ЭДТА; б) Ca^{2+} раствором ЭДТА в
 буферном растворе (pH~10)

Изменение электрической проводимости при титровании может быть различным, а значит и характер кривых титрования в зависимости от протекающей реакции и условий ее проведения тоже может быть разным

(рисунок 2.2.5). Однако все кривые кондуктометрического титрования имеют излом в точке эквивалентности, которую находят по пересечению двух линейных участков на кривой титрования до и после неё.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Что такое электрическая проводимость раствора электролита?
3. Как связаны удельная и молярная электрические проводимости? Их размерности.
4. Что такое подвижность ионов и как она связана с концентрацией электролита?
5. В чем суть уравнения Онзагера?
6. Что такое постоянная кондуктометрической ячейки?
7. Особенности, достоинства и недостатки метода прямой кондуктометрии.
8. В чем суть метода кондуктометрического титрования?
9. Что определяет характер кривых кондуктометрического титрования?
10. На чем основан количественный анализ методом косвенной кондуктометрии?

2.2.4. Практические работы по кондуктометрии

Лабораторная работа № 8 **Определение массы хлорида калия методом КСІ прямой кондуктометрии**

Определение массы хлорида калия методом прямой кондуктометрии производится путем измерения удельной электрической проводимости анализируемого раствора на кондуктометре ЭКСПЕРТ-002.

Работа включает:

- ознакомление с правилами по эксплуатации кондуктометра;
- построение калибровочной кривой по данным измерения электрической проводимости стандартных растворов хлорида калия;
- измерение удельной электрической проводимости анализируемого раствора (задача) и определение в нем массы хлорида калия.

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы.

Кондуктометр ЭКСПЕРТ-002.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.

Хлорид калия – 0,1 н. раствор.

Фильтровальная бумага.

Стакан для слива.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством и правилами работы на кондуктометре ЭКСПЕРТ-002 согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*).

2. *Построение калибровочного графика.*

2.1. Приготовить серию стандартных растворов хлорида калия с концентрациями: 0,005 н, 0,010 н, 0,015 н, 0,020 н, 0,030 н путем разбавления дистиллированной водой исходного 0,1 н раствора КСl.

Для этого в пять мерных колб вместимостью 100 мл, предварительно вымытых дистиллированной водой, внести рассчитанные объемы исходного (0,1 н) раствора хлорида калия, довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

2.2. Измерение удельной электрической проводимости серии приготовленных стандартных растворов хлорида калия провести в следующей последовательности:

- ополоснуть ячейку кондуктометра дистиллированной водой;
- заполнить ячейку кондуктометра стандартным наиболее разбавленным раствором.

2.3. Включить кондуктометр нажатием кнопки «ВКЛ».

Через некоторое время, необходимое для стабилизации показаний измерительного блока, кондуктометр автоматически выберет нужный поддиапазон измерений удельной электрической проводимости контролируемой среды.

Внимание! *Оптимальным режимом для измерений удельной электрической проводимости растворов хлорида калия в данной работе является поддиапазон [5]*

2.4. Измеренное значение удельной электрической проводимости занести в рабочую таблицу.

2.5. В соответствии с п.п. 2.2 – 2.4 провести измерения удельной электрической проводимости оставшихся стандартных растворов хлорида калия.

Внимание! Перед каждым новым измерением ячейка кондуктометра должна быть промыта дистиллированной водой и анализируемым раствором.

2.6. Результаты измерений занести в рабочую таблицу:

Рабочая таблица						
$C_{н}$, моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,030	Задача
κ , мкСм/см						

2.7. По полученным данным построить калибровочный график – линейную зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора хлорида калия – $\kappa = f(C_{KCl})$.

3. *Определение массы хлорида калия.*

3.1. В чистую промытую дистиллированной водой колбу, вместимостью 100 мл, получить задачу – анализируемый раствор хлорида калия. Полученный раствор довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

3.2. Прodelать с анализируемым раствором последовательно операции, перечисленные в п.п. 2.2–2.4. Измерить значение удельной электрической проводимости анализируемого раствора.

3.4. По калибровочной кривой определить концентрацию хлорида калия в анализируемом растворе $C(KCl)$.

3.5. Массу хлорида калия в анализируемом растворе определить по формуле:

$$m(KCl) = C(KCl) \cdot V(KCl) \cdot M(KCl), \text{ мг}$$

где $C(KCl)$ – нормальность исследуемого раствора KCl , моль/л; V – объем исследуемого раствора, мл; $M(KCl)$ – молярная масса KCl , г/моль.

3.6. Оформить результаты анализа в рабочем журнале в соответствии с требованиями и представить преподавателю для проверки.

4. Выключить прибор. Вымыть кондуктометрическую ячейку и сдать рабочее место лаборанту.

Лабораторная работа № 9 **Определение массы азотной кислоты HNO_3 методом** **кондуктометрического титрования**

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электрической проводимости анализируемого раствора после добавления каждой

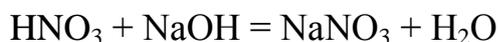
порции взаимодействующего с ним титранта – едкого натра. Необходимое условие титрования – значительное изменение электропроводности раствора. Для нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования – график зависимости электрической проводимости от объема добавленного титранта. Точку эквивалентности находят по излому на кривой титрования.

Азотная кислота HNO_3 , являясь сильным электролитом, в водном растворе полностью диссоциирует на ионы:



Электрическая проводимость исходного раствора, до начала титрования, определяется содержанием высокоподвижных ионов H^+ .

При добавлении NaOH , в результате реакции нейтрализации:



до точки эквивалентности электрическая проводимость раствора уменьшается по мере связывания высокоподвижных катионов H^+ с OH^- -ионами с образованием слабого электролита H_2O . В растворе происходит накопление менее подвижных катионов Na^+ .

В точке эквивалентности концентрации катионов водорода и гидроксильных ионов равны $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и электрическая проводимость определяется только подвижностями катиона Na^+ и аниона NO_3^- образовавшейся соли и её концентрацией в растворе.

Дальнейшее прибавление сильного электролита NaOH , после достижения точки эквивалентности, приводит к резкому увеличению электропроводности раствора, так как увеличивается концентрация высокоподвижных гидроксид-ионов. Таким образом, кривая кондуктометрического титрования состоит из двух линий, пересекающихся в точке, соответствующей эквивалентному объему титранта ($V_{\text{NaOH}}^{\text{э}}$).

Оборудование, реактивы и вспомогательные материалы

Многофункциональное лабораторное устройство Unipractic.

Магнитная мешалка.

Магнитный стержень.

Штатив

Бюретка вместимостью 25 мл.
Титрант – 0,1 н раствор NaOH.
Стакан вместимостью 150 мл.
Фильтровальная бумага.

Описание устройства Unipractic

Лабораторное устройство Unipractic предназначено для одновременного измерения – температуры, электропроводимости и рН исследуемых растворов, в зависимости от состава подключаемых датчиков с промежуточными преобразователями. В приборе предусмотрена возможность записи получаемой информации в текстовом виде на энергонезависимой памяти USB Flash Disk и ее передачи в персональный компьютер по интерфейсу USB. Результаты измерения отражаются также на жидкокристаллическом дисплее, расположенном на передней панели прибора, в текстовом и графическом виде.

Устройство Unipractic представляет собой измерительный прибор с двумя аналоговыми входами, обеспечивающими аналого-цифровое преобразование входных сигналов и возможность их обработки в непрерывном режиме, отображения и хранения полученных данных в памяти Устройства и на внешнем носителе. Управление устройством Unipractic осуществляется с помощью сенсорной панели жидкокристаллического индикатора посредством отображаемого пользовательского меню.

В данной работе к прибору Unipractic подключен кондуктометрический датчик ДК-2-1 совместно с промежуточным преобразователем ППК-2-1. Датчик предназначен для измерения электропроводимости водных растворов. Преобразователь представляет собой электронное устройство, обеспечивающее синхронную работу кондуктометрического датчика с Устройством Unipractic, и хранение в памяти наименование датчика, градуировочных коэффициентов и измеренных параметров.

Датчик представляет собой три кольцевых электрода, на которые подается переменное напряжение определенной величины и измеряется значение тока, пропорциональное электропроводности раствора. Электроды закрыты съемным колпаком, обеспечивающим постоянство объема раствора у электродов и постоянство распределения электрического поля при измерении.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством и правилами работы на многофункциональном лабораторном приборе Unipractic согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*) при проведении кондуктометрических титрований.

2. В стакан вместимостью 150 мл получить анализируемый раствор и добавить 100 мл дистиллированной воды.

3. В стакан с раствором опустить магнит и погрузить кондуктометрический Датчик, предварительно промытый дистиллированной водой и протертый фильтровальной бумагой. Датчик с установленным колпачком погрузить таким образом, чтоб отверстие в колпачке было закрыто раствором.

4. Бюретку заполнить 0,1 н NaOH, удалить воздушный пузырь и установить уровень раствора титранта на нулевой отметке.

5. Включить магнитную мешалку. Отрегулировать скорость вращения, при которой не образуется воронка в жидкости.

6. Включить прибор. (*Работать с прибором можно только чистыми и сухими руками!*). На дисплее высветится «ГЛАВНОЕ МЕНЮ».

7. Выбрать пункт «ИЗМЕРЕНИЕ», прикоснувшись к его полю на сенсорной панели.

8. Измеренное значение удельной электрической проводимости занести в рабочую таблицу, начиная с нулевого значения.

9. Далее прибавлять к анализируемому раствору из бюретки по 1 мл NaOH, занося в таблицу значения электрической проводимости после добавления каждой порции титранта.

Рабочая таблица

Объем V добавленного раствора NaOH, мл	Удельная электрическая проводимость, κ , См. м ⁻¹
0	
1	

10. В конце работы нажатием кнопки «ESC» выключить прибор.

11. Содержимое стакана вылить, кондуктометрический Датчик промыть и осушить фильтровальной бумагой. Сдать рабочее место лаборанту.

12. По полученным данным построить кривую титрования (рисунок 2.2.6), откладывая по оси абсцисс объем титранта, а по оси ординат – удельную электрическую проводимость раствора. Графически, по пересечению прямых до и после точки эквивалентности, определить объем титранта, вступившего в реакцию с определяемым веществом.

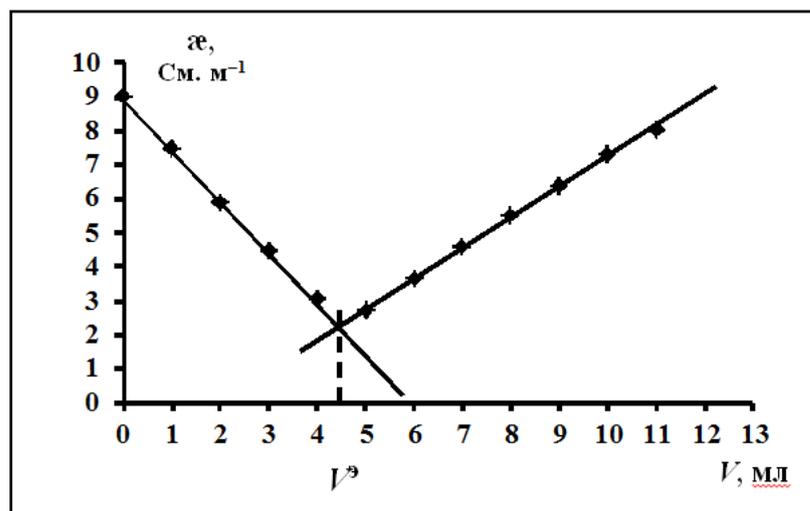


Рисунок 2.2.6. – Кривая кондуктометрического титрования азотной кислоты раствором гидроксида натрия

13. Массу HNO_3 в выданной задаче рассчитать по формуле:

$$m(\text{HNO}_3) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{э}} \cdot M(\text{HNO}_3), \text{ (мг)},$$

где $V^{\text{э}}$ – эквивалентный объем раствора NaOH , израсходованного на титрование азотной кислоты, мл; $C(\text{NaOH})$ – нормальная концентрация NaOH , моль/л; $M(\text{HNO}_3)$ – молярная масса эквивалента HNO_3 , г/моль.

14. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

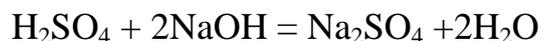
Лабораторная работа № 10 **Кондуктометрическое титрование смеси** **серной H_2SO_4 и уксусной CH_3COOH кислот**

Кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электрической проводимости раствора от его состава. Электропроводимость раствора определяется в основном скоростью (подвижностью) ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя. Кондуктометрическое титрование – наиболее распространенный метод кондуктометрического анализа, в котором электропроводимость раствора используется для определения точки эквивалентности. Для ее нахождения строят кривую титрования – график зависимости электрической проводимости от объема добавленного титранта.

Серная кислота H_2SO_4 , являясь сильным электролитом по первой ступени, диссоциирует с образованием высокоподвижных ионов H^+ , что

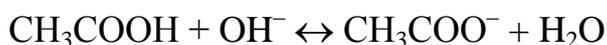
обуславливает высокую электропроводимость и кислотность раствора, содержащего смесь серной и уксусной кислот до начала титрования. Диссоциация слабой уксусной кислоты CH_3COOH при этом подавляется.

При добавлении титранта NaOH первой титруется сильная серная кислота



В результате реакции нейтрализации серной кислоты образуется слабый электролит H_2O , а содержание ионов водорода падает, что приводит к уменьшению электрической проводимости раствора.

После того как вся серная кислота оттитрована (первая точка эквивалентности), титруется слабая уксусная кислота



В ходе реакции образуется соль – ацетат натрия CH_3COONa , которая, являясь сильным электролитом образованным слабой кислотой и сильным основанием, подвергается гидролизу с выходом в раствор ионов H^+ :



Это приводит к некоторому повышению электрической проводимости анализируемого раствора в процессе титрования CH_3COOH между первой и второй точками эквивалентности. Однако после достижения второй точки эквивалентности дальнейшее прибавление титранта – сильного электролита NaOH вызывает резкое увеличение электропроводимости, так как при этом в системе возрастает концентрация подвижных OH^- -ионов.

Таким образом, в данной задаче при кондуктометрическом титровании на кривой наблюдается два перегиба, что позволяет определить эквивалентные объемы NaOH , затраченной на титрование H_2SO_4 и CH_3COOH , и рассчитать их содержание в анализируемом растворе.

Прибор, реагенты и вспомогательные материалы.

Многофункциональное лабораторное устройство Unipractic.

Магнитная мешалка.

Магнитный стержень.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Титрант – 0,1 н раствор NaOH .

Стакан вместимостью 150 мл.

Фильтровальная бумага.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством и правилами работы на приборе Unipractic (стр. 84) согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*) при поведении кондуктометрических титрований.

2. В чистый стакан вместимостью 150 мл получить задачу – раствор, содержащий смесь H_2SO_4 и CH_3COOH и добавить 100 мл дистиллированной воды.

3. В стакан с анализируемым раствором опустить магнитный стержень и погрузить кондуктометрический Датчик, предварительно промытый дистиллированной водой и протертый фильтровальной бумагой. Датчик с установленным колпачком погрузить таким образом, чтобы отверстие в колпачке было закрыто раствором.

4. Бюретку заполнить 0,1 н раствором NaOH, удалив из носика воздушный пузырь, и установить уровень титранта на нулевой отметки.

5. Включить магнитную мешалку. Отрегулировать скорость перемешивания, при которой в растворе не образуется воронка.

6. Включить прибор. На дисплее высветится «ГЛАВНОЕ МЕНЮ».

Внимание! Работать с прибором можно только чистыми и сухими руками!

7. Выбрать пункт «ИЗМЕРЕНИЕ», прикоснувшись к его полю на сенсорной панели.

8. Измеренное значение удельной электрической проводимости занести в рабочую таблицу, начиная с нулевого значения.

9. Далее прибавлять к анализируемому раствору из бюретки по 1 мл NaOH (до максимального объема раствора NaOH –17 мл), занося в рабочую таблицу показания прибора после каждой новой порции титранта.

Рабочая таблица

Объем V добавленного раствора NaOH, мл	Удельная электрическая проводимость κ , См. м ⁻¹
0	
1	

10. В конце работы нажатием кнопки «ESC» выключить прибор, вылить содержимое стакана, промыть кондуктометрический Датчик и обсушить его фильтровальной бумагой.

11. По полученным данным построить кривую титрования (рисунок 2.2.7), откладывая по оси абсцисс объем прилитого титранта, а по оси ординат – удельную электрическую проводимость анализируемого раствора. Графически, по пересечению прямых до и после точек эквивалентности, определить объемы титранта, вступившего в реакцию с H_2SO_4 и CH_3COOH .

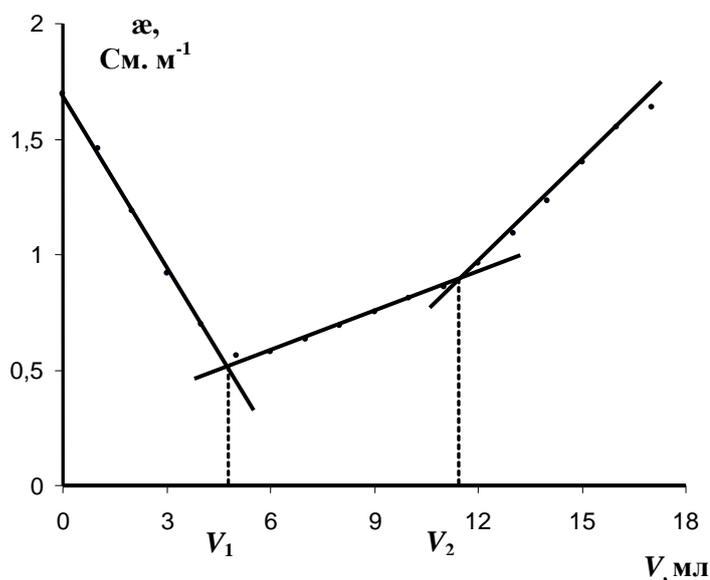


Рисунок 2.2.7 – Кривая кондуктометрического титрования смеси серной и уксусной кислот раствором гидроксида натрия:

V_1 – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование серной кислоты; V_2 – объем раствора NaOH, пошедший на титрование смеси кислот.

12. Массу серной кислоты (мг) определить по формуле

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C(\text{NaOH}) \cdot V_1 \cdot 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

13. Массу уксусной кислоты (мг) найти по формуле

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C(\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

где: $C(\text{NaOH})$ – нормальная концентрация NaOH, моль/л; $1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты, г/моль; $M(\text{CH}_3\text{COOH})$ – молярная масса эквивалента уксусной кислоты, г/моль.

14. Оформить результаты в соответствии с требованиями и сдать на проверку преподавателю.

15. Привести рабочее место в порядок и сдать лаборанту.

2.3. Кулонометрические методы анализа (Кулонометрия)

Кулонометрия объединяет группу методов, основу которой составляют законы электролиза М.Фарадея (1833 – 1834 гг), устанавливающие связь между количеством электричества, прошедшего через анализируемый раствор, и количеством вещества, выделившимся на электродах. Электролиз проводят в электрохимической ячейке, называемой электролизёром.

Кулонометрия включает в себя электрогравиметрический анализ, прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В прямой кулонометрии определяемое вещество осаждается на электроде или переходит в раствор с электрода. В косвенной кулонометрии на электроде генерируется какой-либо, в зависимости от реакции, промежуточный продукт (титрант), количественно реагирующий с определяемым веществом. Теоретические основы являются общими для всех видов кулонометрического анализа.

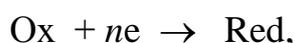
Кулонометрия – абсолютный метод количественного определения веществ, не требующий градуировки измерительной техники, построения калибровочных графиков, эталонов, приготовления, стандартизации и хранения рабочих растворов. Метод обладает высокой чувствительностью ($10^{-8} - 10^{-1}$ моль/л) и точностью (0,05 – 0,3 %).

2.3.1. Теоретические основы методов в кулонометрии

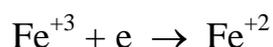
Электролизом называют химическое разложение вещества в результате процессов окисления и восстановления, протекающих на электродах при прохождении внешнего электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе процессы, совершающиеся на электродах, противоположны тем, которые имеют место при работе гальванического элемента, и характеризуются определенной «иерархической» последовательностью.

Последовательность процессов, протекающих на электродах при электролизе

На катоде при электролизе идут процессы восстановления катионов металлов средней и низкой активности, которые можно выразить общей схемой



где Ox и Red – соответственно окисленная и восстановленная формы вещества. Например:



Катионы активных металлов, таких как Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} и др., содержащиеся в растворе, электролизу не подвергаются, а идет процесс восстановления воды с выделением водорода ($\varphi = -0,83 \text{ В}$).



при этом среда в катодном пространстве приобретает щелочную реакцию.

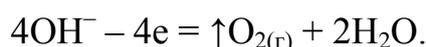
Электродные реакции, протекающие *на аноде*, представляют собой реакции окисления



Так при электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} и др. превращаются в молекулы, например,



Однако если в составе растворенного вещества присутствуют анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{-3} и др.) или фторид-ионы, то вместо них окисляются молекулы воды ($\varphi = +1,23 \text{ В}$) или OH^- группы ($\varphi = +0,40 \text{ В}$) с выделением кислорода:



Соответственно среда в анодном пространстве приобретает кислую или нейтральную реакцию.

Законы Фарадея

Первый закон Фарадея. Масса вещества (m), восстановленного на катоде и окисленного на аноде прямо пропорционально количеству электричества (Q), прошедшего через электролит

$$m = k \cdot Q,$$

где k – электрохимический эквивалент, г/Кл;

$$Q = I \cdot \tau,$$

здесь I – сила тока, А; τ – время электролиза, с.

Второй закон Фарадея. Одно и то же количество электричества выделяет на электродах различные вещества в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам

$$k = \frac{M}{F n}$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; $F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Объединенный закон Фарадея, – математически объединяет выражения первого и второго законов и в кулонометрии используется чаще:

$$m = \frac{Q M}{F n} = \frac{I \tau M}{96500 n} \quad (2.3.1)$$

В процессе электролиза иногда может происходить одновременно окисление или восстановление двух и более веществ. Необходимое условие проведения электролиза состоит в том, чтобы все расходуемое количество электричества затрачивалось на превращение лишь одного вещества. Поэтому важной величиной, характеризующей эффективность процесса электролиза является *выход по току* (ВПТ), равный отношению количества выделившегося при электролизе вещества к тому его количеству, которое должно было выделиться теоретически, согласно закону Фарадея

$$\text{ВПТ (\%)} = \frac{m_{\text{пр}} \cdot 96500 \cdot 100}{I \tau M^{\text{э}}},$$

где $m_{\text{пр}}$ – практическая масса выделившегося вещества; $M^{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль.

Потенциал разложения и перенапряжение

В кулонометрии электрохимическая ячейка – электролизер представляет собой обычный гальванический элемент, в котором электроды подключены к внешнему источнику тока. Электрический ток работающего гальванического элемента имеет обратное направление и тормозит электролиз. Для начала непрерывного электролиза необходимо преодолеть ЭДС гальванического элемента и превысить ее величину. Минимальная разность потенциалов, при которой начинается электролиз, называется *потенциалом разложения*. Потенциал разложения вещества всегда превышает ЭДС гальванического элемента. То есть, для протекания электролиза

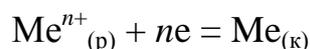
обычно требуется некоторое увеличение напряжения, называемое *перенапряжением* (Π). Перенапряжение зависит от нескольких факторов: сопротивления ячейки (R), силы тока (I), природы и состояния поверхности электродов, необратимости процессов на электродах при проведении электролиза и др. Таким образом, в общем случае напряжение, подаваемое от внешнего источника тока, может быть описано выражением

$$E_{\text{общ}} = \text{ЭДС}_{(\text{ГЭ})} + IR + \Pi.$$

Поскольку потенциал разложения связан с термодинамической функцией (ΔG), отсюда следует, что вещество можно разложить, затратив столько энергии, сколько выделилось при его образовании. То есть, для разных веществ потенциалы разложения будут различаться. Это обстоятельство предполагает возможность использования электролиза для разделения веществ.

2.3.2. Электрогравиметрический метод анализа

В электрогравиметрии через электролизер пропускают ток и проводят электролиз. При этом один из продуктов электролиза осаждается на металлическом электроде. Обычно на Pt-катоде выделяется металл: Cu, Zn, Sn, Pb, Cd, Ni, Ag, Sb, Bi и др. Осаждение протекает по уравнению



и платина покрывается слоем металла ($\text{Me}_{(\text{к})}$). Иногда получают осадки оксидов металлов на аноде, например, PbO_2 , Co_2O_3 . По массе выделившегося металла или его оксида рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе. На практике электролиз ведут до тех пор, пока концентрация ионов металла в растворе не уменьшится до 10^{-6} моль/л ($\text{pM} = 6$). Массу выделившегося вещества определяют по разнице масс, полученных взвешиванием катода до и после электролиза. Схема электролизера для электрогравиметрического анализа показана на рисунке 2.3.1.

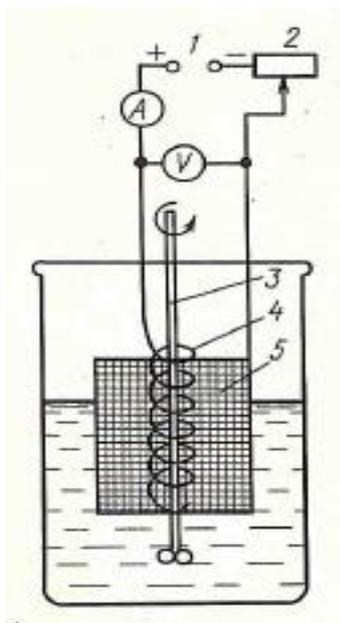


Рисунок. 2.3.1 – Схема установки для проведения электрогравиметрического анализа: 1 – источник постоянного тока; 2 – регулятор напряжения; 3 – мешалка; 4 – анод из платиновой спирали; 5 – катод из платиновой сетки; напряжение и сила тока измеряются, соответственно, вольтметром (V) и амперметром (A)

Электрогравиметрический анализ можно рассматривать как один из видов гравиметрического анализа, в котором в качестве осадителя выступают электроны. Электролитически получаемые осадки металлов и оксидов являются одновременно и осаждаемой и гравиметрической формами.

2.3.4. Прямая кулонометрия

В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество подвергается электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке при постоянном контролируемом потенциале (потенциостатическая кулонометрия). Рабочим электродом в ней обычно служит платиновая пластинка, хотя иногда используют также золотые, серебряные и графитовые электроды. В электролизерах часто дополнительно к рабочему применяют вспомогательные электроды, которые изготавливаются из тех же металлов. Электродные пространства рабочего и вспомогательного электродов разделены пористой перегородкой.

На рисунке 2.3.2 приведена схема установки для потенциостатической кулонометрии. Ток от аккумуляторной батарейки (1) через делитель напряжения (2) подается на рабочий электрод (4) кулонометрической ячейки (5). В качестве электрода сравнения (3) обычно выбирают хлорсеребряный или каломельный. Потенциал электрода определяется милливольтметром (V) или потенциометром, сила тока – амперметром (A). Количество электричества, израсходованное на протекание электрохимической реакции, измеряется *кулонометром* (6), последовательно включенном в электрическую цепь.

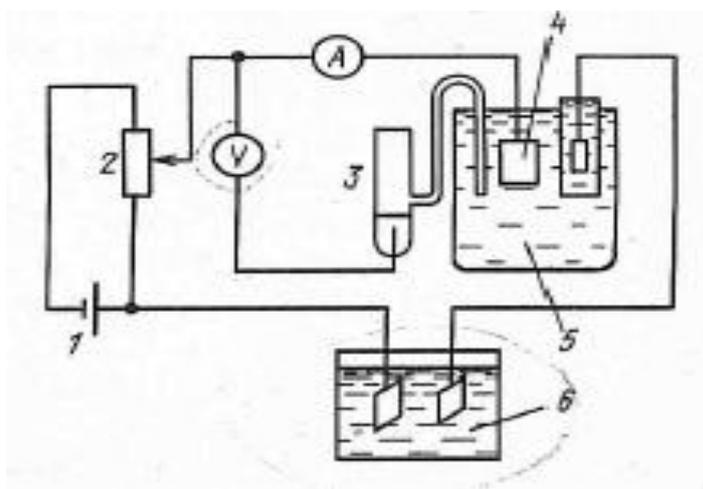


Рисунок 2.3.2 – Схема установки для потенциостатической кулонометрии

Принцип действия кулонометров основан на том, что через прибор, последовательно включенный во внешнюю электрическую цепь, протекает ток такой же силы, что и через электролизер. Следовательно, через

определенный промежуток времени через анализируемый раствор и прибор пройдет одно и то же количество электричества. Зная силу тока и длительность процесса по формуле (2.3.1) рассчитывают массу выделившегося вещества. Этот метод значительно экономит время, не ухудшая точности.

В зависимости от способов измерения объема или массы, выделившегося при электролизе вещества, различают электрогравиметрические, газовые, титрационные и др. кулонометры. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса выделившегося вещества. В газовых кулонометрах измеряется объем газа, выделившегося в процессе электролиза. Титрационные кулонометры служат для определения количества электричества, затраченного для достижения точки эквивалентности. Кулонометры представляют собой электролитическую ванну (ёмкость) с двумя электродами.

2.3.5. Кулонометрическое титрование при постоянной силе тока

В методе кулонометрического титрования определяемое вещество эквивалентно реагирует с титрантом, который получается (*генерируется*) в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного вспомогательного вещества. Таким образом, роль титранта выполняет промежуточное вещество. Время электролиза определяют секундомером, а количество электричества рассчитывается по уравнению

$$Q = I \cdot \tau.$$

Задача сводится к созданию условий, в которых все количество электричества расходуется только на образование данного титранта, и точному измерению количества электричества при его генерации.

Для установления точки эквивалентности применяют индикаторы. Однако чаще всего используют амперометрический, потенциометрический, спектрофотометрический и другие инструментальные методы определения конечной точки титрования.

Блок-схема установки для кулонометрического титрования приведена на рисунке 2.3.3. Пульт-переключатель (4) питается током стабилизированного напряжения от аккумуляторной батарейки (1) через сопротивление (2) и амперметр (3). Постоянство тока генераторной цепи (7) контролируется потенциометром (6). Пуск секундомера (5) и включение генераторной цепи (7) проводится через пульт одновременно (8 и 8' – генераторные электроды). Конец реакции фиксируется с помощью индикаторных электродов (9) и измерительного потенциометра (10).

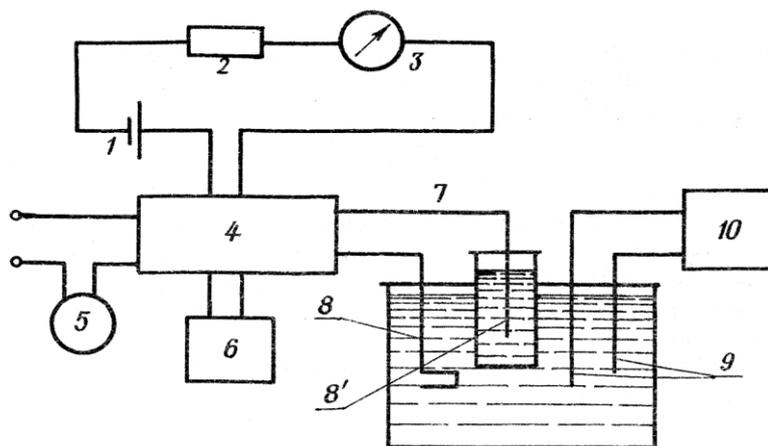


Рисунок 2.3.3 – Блок схема установки для кулонометрического титрования: 1 – аккумулятор; 2 – сопротивление; 3 – амперметр; 4 – пульт-переключатель; 5 – секундомер; 6 – потенциометр; 7 – генераторная цепь; 8 и 8' – генераторные электроды; 9 – индикаторный электрод; 10 – измерительный потенциометр

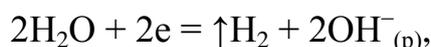
Титрант генерируется в результате электролиза на рабочем генераторном электроде (8).

Кулонометрическое титрование имеет некоторые преимущества перед обычными титриметрическими методами. Наиболее существенным достоинством этого метода является то, что рабочий раствор не готовят и не стандартизируют – титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования.

В кулонометрическом титровании используются все типы реакций; нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Например:

— при титровании кислот используется реакция электровосстановления воды на платиновом катоде:



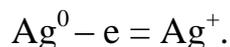
в которой образующаяся OH^- -группа выполняет роль титранта:



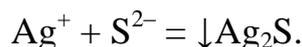
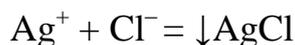
По завершении реакции избыток гидроксид-ионов создает щелочную среду, что легко обнаружить по изменению окраски индикатора или потенциометрическим методом.

— электрогенерируемые ионы серебра – являются наиболее широко

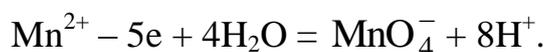
применяемым реагентом в реакциях осаждения. Катионы Ag^+ получают путем анодного растворения серебряных электродов:



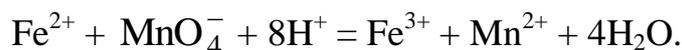
Они используются при определении галогенидов, сульфид-ионов, фосфора в виде Ag_2PH :



— при определении ионов Fe^{2+} методом перманганатометрии для генерирования титранта в ячейке с Pt-электродом в качестве вспомогательного вещества, подвергающегося электролизу, используют MnSO_4

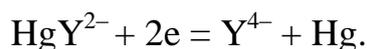


Образующийся в процессе электролиза перманганат-ион является рабочим веществом при определении ионов двухвалентного железа

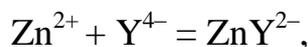


Точку эквивалентности определяют визуально с индикатором ферроин.

— многие катионы определяются титрованием комплексом III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_4$). Анион Y^{4-} , являющийся титрантом, генерируется из соответствующих комплексов ртути или кадмия по схеме



Далее кулонометрическое титрование протекает по уравнению реакции, например:



с потенциометрической регистрацией точки эквивалентности.

Контрольные вопросы

1. Какие законы лежат в основе кулонометрии? Что такое выход вещества по току?
2. Катодные и анодные процессы, протекающие на электродах при электролизе растворов и расплавов электролитов?

3. Последовательность электродных процессов.
4. Потенциал разложения.
5. В чем различие прямой и косвенной кулонометрии?
6. В чем сущность электрогравиметрического анализа?
7. Кулонометры. Их назначение и разновидности.
8. Принципиальная схема установки потенциостатической кулонометрии.
9. Суть и особенности метода кулонометрического титрования.
10. Привести примеры кулонометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.
11. Достоинства и недостатки кулонометрических методов анализа.

2.3.6. Практические работы по кулонометрии

Лабораторная работа № 11

Определение массы HCl методом кулонометрического титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности

Целью работы является определение массы растворенного HCl методом кулонометрического титрования. В процессе выполнения работы студент знакомится с визуальным вариантом индикации конечной точки кислотно-основного титрования методом амперостатической кулонометрии. Кулонометрическое титрование проводится на установке, схема которой представлена на рисунке 2.3.4.

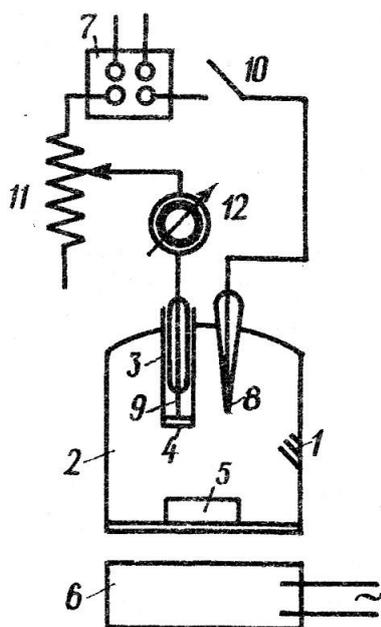


Рисунок 2.3.4. Схема установки для кулонометрического титрования: 1 – электролизер; 2 – катодная часть; 3 – анодная часть; 4 – пористая диафрагма; 5 – магнитный стержень; 6 – магнитная мешалка; 7 – выпрямитель тока; 8 – катод; 9 – анод; 10 – выключатель; 11 – реостат; 12 – миллиамперметр

Стеклянный электролизер 1 состоит из катодной и анодной частей 2 и 3, отделенных друг от друга стеклянной пористой диафрагмой 4. Раствор в катодном пространстве перемешивается магнитной мешалкой. Магнитный стержень 5 приводится в движение электрическим двигателем 6, включаемым в сеть. Источником постоянного тока служит выпрямитель 7, вмонтированный внутрь лабораторного стола. Напряжение с клеммы выпрямителя подается на платиновые катод 8 и анод 9. Цепь замыкают выключателем 10. Силу тока изменяют с помощью реостата 11 и измеряют миллиамперметром 12.

Установка, реактивы и вспомогательные материалы

Комплектная установка для кулонометрического титрования

Электролизер

Платиновые электроды (катод и анод)

Магнитная мешалка

Магнитный стержень

Выпрямитель

Реостат

Миллиамперметр

Секундомер

Мерная колба вместимостью 100 мл

Мерные цилиндры вместимостью 10 мл и 100 мл

Пипетка вместимостью 10 мл

Насыщенный раствор сульфата натрия – Na_2SO_4

Индикатор – спиртовой раствор фенолфталеина

Фильтровальная бумага

Стакан для слива

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством электролизера, схемой установки для кулонометрического титрования и правилами работы согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*) при проведении кулонометрического титрования.

2. В чистую мерную колбу вместимостью 100 мл получить анализируемый раствор HCl (*задача*), довести его до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

3. Катодное и анодное пространства электролизера вымыть и ополоснуть дистиллированной водой. В катодную часть поместить металлический стержень, пипеткой отмерить 10 мл анализируемого раствора, цилиндрами – 10 мл насыщенного раствора сульфата натрия и 90 мл дистиллированной воды, добавить 2–5 капель раствора фенолфталеина.

4. В анодную часть электролитической ячейки налить насыщенный раствор Na_2SO_4 и поместить ее в катодную часть электролизера. Уровни жидкости в катодной и анодной частях не должны заметно отличаться друг от друга.

5. Электролизер поместить на магнитную мешалку, положив под него лист белой бумаги, чтобы сделать более заметным появление окраски раствора в конце титрования.

6. Электроды, ополоснув дистиллированной водой, поместить в катодное и анодное пространства ячейки.

7. Включить в сеть магнитную мешалку и отрегулировать скорость перемешивания.

Рабочая таблица

Номер определения	1	2	3	
Продолжительность электролиза, с				

8. Ключом 10 замкнуть электрическую цепь и одновременно включить секундомер. В течение всего опыта с помощью реостата 11 силу тока, равную 20 мА, поддерживать постоянной. Титрование заканчивают и секундомер выключают, когда раствор в катодном пространстве окрасится в бледно-розовый цвет. Продолжительность электролиза записать в рабочую таблицу.

9. Электролизер и электроды вымыть, ополоснуть дистиллированной водой и повторить операции, описанные в п.п. 2-7. Измерения проводят до тех пор, пока не получат 3 значения продолжительности электролиза, отличающиеся друг от друга не более чем на 5 с.

10. По окончании работы электролизер вымыть, ополоснуть и заполнить дистиллированной водой. Сдать рабочее место дежурному лаборанту.

11. Массу HCl в анализируемом растворе рассчитать по формуле

$$m = \frac{10 \cdot 36,5 \cdot I \cdot t}{96500},$$

где m – масса HCl , мг; 36,5 – молярная масса эквивалента HCl , г/моль; I – сила тока, мА; t – продолжительность электролиза, с; 96500 – постоянная Фарадея.

12. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать на проверку преподавателю.

2.4. Полярографические методы анализа (Полярография)

Полярографический метод анализа с использованием ртутного капельного электрода был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским и сразу получил большое распространение в аналитической практике из-за быстроты выполнения анализа, возможности определения ряда веществ при их совместном присутствии и высокой чувствительности. Полярография является разделом прямой *вольтамперометрии*, основанной на получении и интерпретации вольтамперометрических кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения.

2.4.1. Теоретические основы метода

Одним из основных требований полярографии является большое различие в плотности тока на используемых электродах. Это достигается использованием пары электродов, существенно различающихся величиной поверхности. Электрод, на котором протекает электрохимическая реакция определяемого вещества (индикаторный или рабочий электрод), должен иметь небольшую поверхность, поскольку напряжение, которое подается на электроды, будет практически определять потенциал катода.

В большинстве случаев для этого используют ртутный капельный электрод, а также твердые микроэлектроды – платиновый или графитовый. Выбор материала электрода определяется характером той или иной электрохимической реакции. Основным достоинством твердых микроэлектродов является возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с ртутным, который используется в диапазоне примерно от 0,3 до –2,0 В, и их нетоксичность. Основным недостатком твердых электродов является необходимость обновления поверхности.

На платиновом катоде можно проводить восстановление ионов электроположительных металлов, (например, медь, серебро), платиновый анод позволяет осуществлять различные окислительные реакции – окисление Fe^{2+} , аскорбиновой кислоты, тиомочевины и других, как неорганических, так и органических веществ. В качестве электрода сравнения обычно используют насыщенный каломельный электрод.

Ртутный капельный электрод применяется в тех случаях, когда нужно восстановить ион какого-либо электроотрицательного металла – цинка, скандия, свинца и т. д. Он представляет собой резервуар с тонким капилляром, заполненный ртутью, из которого под действием гравитационных сил ртуть свободно вытекает в виде капель (рисунок 2.4.1). Каждая капля, проходящая через анализируемый раствор, является микрокатодом. Роль анода с большой поверхностью выполняет слой ртути на дне электролизера, так называемое «ртутное дно».

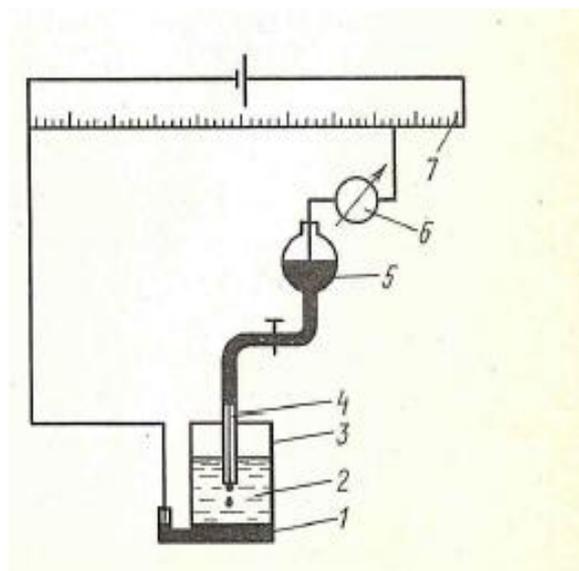


Рисунок 2.4.1 – Принципиальная схема полярографа с капающим ртутным электродом: 1 – слой ртути (ртутное дно); 2 – анализируемый раствор; 3 – электролизер; 4 – капилляр капающего ртутного электрода; 5 – резервуар с ртутью; 6 – гальванометр; 7 – делитель напряжения

Графитовый индикаторный электрод также широко применяется в электрохимических методах анализа. Занимая, в определенном смысле, промежуточное положение между ртутным и платиновым электродами, он позволяет улучшить воспроизводимость результатов. Таким образом, ртутный, графитовый и платиновый электроды не заменяют, а дополняют друг друга, что расширяет возможности использования полярографии в аналитической химии.

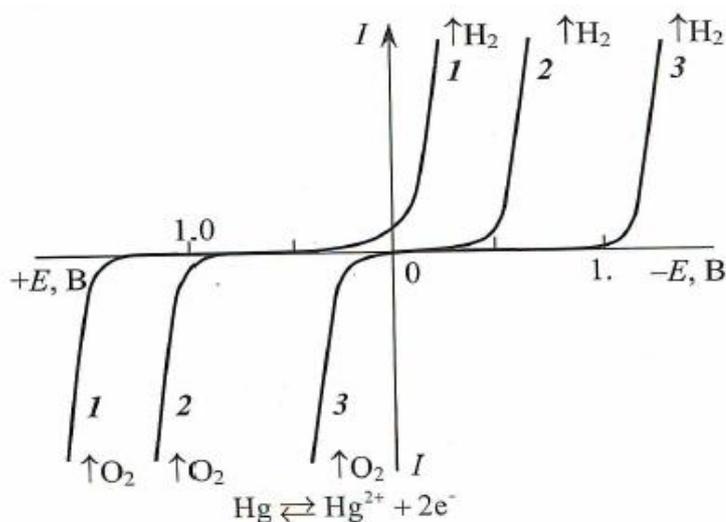


Рисунок 2.4.2 – Вольтамперные кривые процессов выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) на платиновом (1), графитовом (2) и ртутном (3) электродах (фоновый раствор – 0,2 М H_2SO_4)

Для решения вопроса о том, какой электрод следует применять в каждом конкретном случае, пользуются полярограммами выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) при электролизе воды (рисунок 2.4.2). Поскольку именно потенциалы электролитического разложения воды по тому или иному механизму определяют диапазон рабочего напряжения, подаваемого извне, а значит и выбор типа электрода.

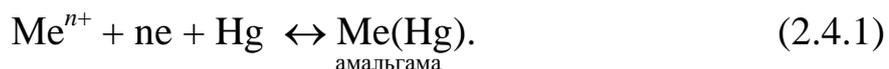
2.4.2. Природа полярографической волны и ее аналитические параметры

Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться, сила тока (I) в цепи, согласно закону Ома, будет пропорциональна приложенному извне напряжению (E) и изменяться линейно

$$I = \frac{E}{R},$$

где R – сопротивление.

В присутствии веществ, способных восстанавливаться на ртутном капельном электроде в области исследуемых напряжений, зависимость тока от приложенного напряжения существенно изменяется и принимает вид *S-образной* кривой, называемой *полярограммой* (рисунок 2.4.3). Это связано с тем, что по достижении потенциала восстановления начинается электролиз. При этом ионы в анализируемом растворе разряжаются на ртутных каплях, представляющих микрокатоды, и растворяются в ней с образованием амальгамы:



АВ – нижняя ветвь приведенной кривой, где наблюдается небольшой рост тока, обусловленный в основном током заряжения двойного электрического слоя, реакция на электроде отсутствует. По достижении потенциала восстановления (или окисления) в точке В начинается процесс электролиза и сила тока в цепи резко возрастает (участок ВС), а концентрация восстанавливающихся ионов у поверхности ртутных капель уменьшаться.

Однако за счет диффузии из объема раствора к поверхности капель доставляются новые порции ионов (участок СД). Со временем разность концентраций в объеме раствора и прикатодном слое становится близкой к нулю. Наступившее состояние равновесия (уравнение 2.4.1) будет характеризоваться постоянной (предельной) силой тока, практически не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения (верхний участок полярограммы), и описываться уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{пов}}}{C_{\text{Me(Hg)}}},$$

где $C_{\text{пов}}$, $C_{\text{Me(Hg)}}$ – соответственно концентрации ионов металла в водном растворе вблизи поверхности электрода и атомов металла в амальгаме.

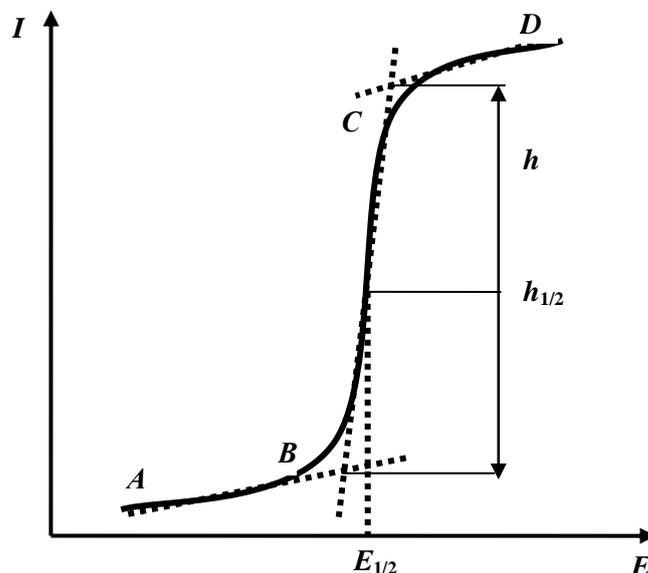


Рисунок 2.4.3 – Полярографическая волна (полярограмма) и её параметры

Постоянный предельный ток, контролируемый процессом диффузии ионов, называют *диффузионным* и обозначают I_d . Сила диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося иона в массе раствора:

$$I_d = kC.$$

Константа « k » зависит от того, на каком электроде измеряется диффузионный ток. При работе с капельным ртутным электродом величина предельного тока определяется уравнением Д. Ильковича

$$I_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C,$$

где в константу « k » входят, кроме числового значения 605, следующие величины: n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; D – коэффициент диффузии ионов в растворе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с; τ – время образования одной капли ртути, с; C – концентрация потенциалоопределяющего вещества, моль/л. Произведение $(m^{2/3} \cdot \tau^{1/6})$ называется характеристикой капилляра капельного ртутного электрода.

S-образная зависимость $I = f(E)$ получила название *полярографической волны*. Высота (h) полярографической волны – это количественная аналитическая характеристика и является функцией от концентрации определяемого вещества:

$$h = f(C).$$

Вторым аналитическим параметром полярографической волны, определяющим природу анализируемого вещества, является *потенциал полуволны* ($\varphi_{1/2}$). Он отвечает половине высоты полярографической волны. Поэтому определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа. Математически полярографическую волну можно описать уравнением Ильковича-Гейровского

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I},$$

где « I » – сила тока в любой точке полярограммы.

При анализе смеси, состоящей из двух и более компонентов, получают «ступенчатую» полярограмму (рисунок 2.4.4), количество волн на ней отвечает числу определяемых веществ.

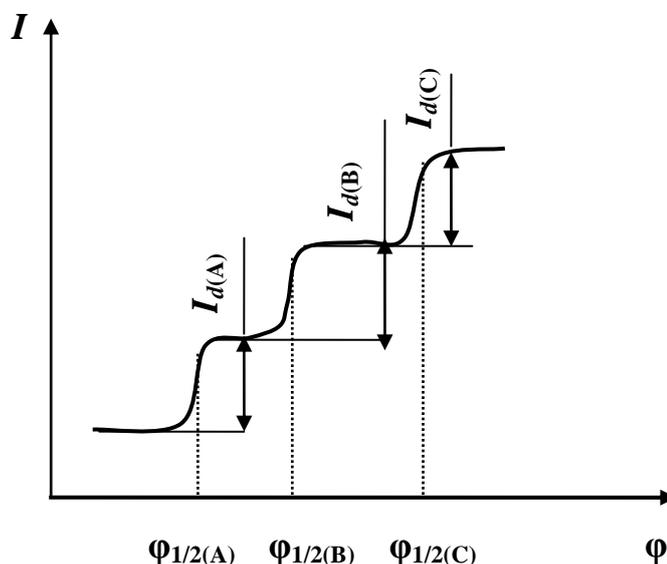


Рисунок 2.4.4 – Полярограмма при наличии в растворе трех восстанавливаемых веществ – А, В и С

Потенциалы, соответствующие половине высоты полученных на полярограмме волн являются потенциалами полуволн, входящих в смесь компонентов и позволяют установить их природу, обратившись к справочной литературе.

Аналитическим сигналом при количественном анализе полярографическим методом является величина предельного диффузионного тока. Для определения аналитов используют типичные для ФХМА методы: метод градуировочного графика, метод добавок и сравнения (стандартов).

2.4.3. Другие варианты метода прямой полярографии

Помимо рассмотренного выше классического полярографического анализа на ртутном капельном электроде, широко применяются другие разновидности вольтамперометрии. Развитие этих методов анализа продиктовано требованиями повышения избирательности, чувствительности, улучшения воспроизводимости результатов.

Для анализа смесей, содержащих ионы или вещества с близкими потенциалами полуволны, применяют *метод дифференциальной полярографии* (рис.2.2.5, а), использующей зависимости, построенные в координатах $\Delta I/\Delta\phi - \phi$. Графически такая полярограмма имеет вид структурированного пика с соответствующим числом максимумов на его восходящей или нисходящей ветвях.

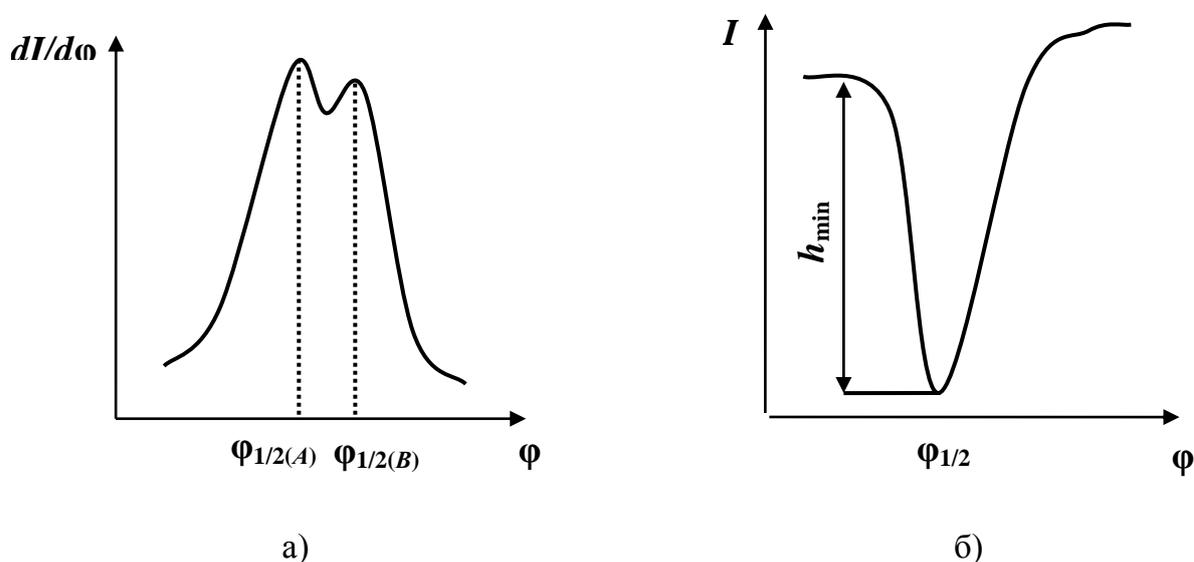


Рисунок 2.4.5 – Полярограммы в методах дифференциальной (а) и инверсионной (б) полярографии

Положение максимумов по оси абсцисс указывает величины потенциалов полуволн компонентов смеси. Этот прием обработки данных повышая разрешающую способность и точность, позволяет с большей надежностью, чем классический метод, осуществить разделение компонентов смеси и установить их природу.

Существенное увеличение чувствительности дает применение *ин-*

версионной вольтамперометрии (рисунок 2.4.5, б), которая используется при анализе очень разбавленных растворов. Суть метода состоит в том, что вначале определяемый элемент выделяют на электроде с помощью электролиза. Для очень разбавленных растворов эта операция может повторяться неоднократно путем последовательного электролиза нескольких порций анализируемого раствора, что приводит к накоплению определяемого компонента на аноде. Затем проводят обратный процесс – анодное растворение полученного на электроде вещества.

График зависимости силы тока от приложенного напряжения (кривая анодного растворения) имеет характерный минимум, глубина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества, а потенциал минимума на кривой определяется природой вещества. Предел обнаружения методом инверсионной полярографии на 2–3 порядка ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках.

2.3.5. Вольтамперометрическое (амперометрическое) титрование

В процессе амперометрического титрования, являющегося косвенным методом вольтамперометрии, после прибавления очередной порции титранта отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока, установленного на основании предварительных опытов. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах $I - V_{(\text{титранта})}$ и находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяют вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды.

Возможны три вида кривых амперометрического титрования (рисунок 2.4.6), которые зависят от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию – определяемое вещество, титрант или продукт реакции.

Если в электродную реакцию вступает определяемое вещество (1), сила тока уменьшается, так как его концентрация убывает по мере титрования, а по достижении точки эквивалентности остается постоянной. Кривая титрования имеет вид (2), если в электродный процесс вступает титрант, концентрация которого в процессе титрования резко возрастает после точки эквивалентности. Тип кривой, приведенный на фрагменте (3) рисунка иллюстрирует случай, когда электроактивным компонентом в реакции титрования является продукт реакции, накапливающийся до точки эквивалентности.

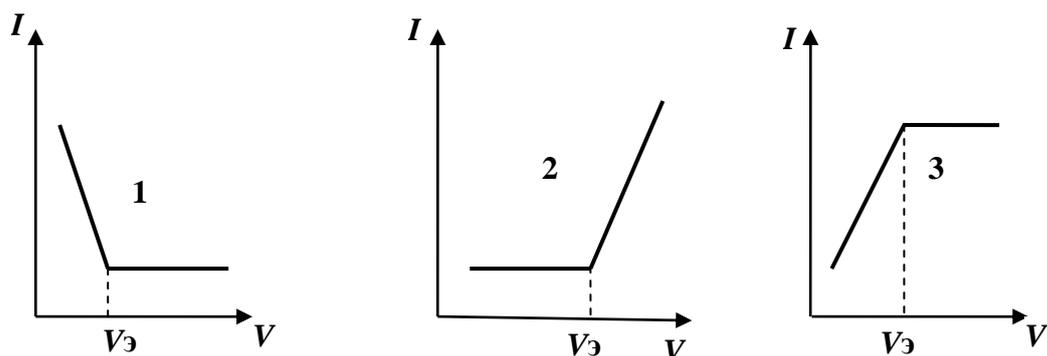


Рисунок 2.4.6 – Типы кривых амперометрического титрования.
Электроактивны: аналит (1), титрант (2), продукт реакции (3)

В методах амперометрического титрования можно использовать все типы химических реакций, применяемые в титриметрии. При этом различают титрование без индикатора и с электрохимическим индикатором, когда ни один из компонентов реакции титрования не является электроактивным.

Основным достоинством метода является высокая избирательность. Подбором потенциала достигаются условия, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Амперометрическое титрование характеризуется более высокой точностью и чувствительностью, чем методы прямой вольтамперометрии.

Вольтамперометрические методы применяют для определения многих металлов (кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, олово и др.) в пищевом сырье, консервах, таре. Существенное практическое значение эти методы имеют при определении хромат-, иодат-, молибдат- и некоторых других анионов, а также многих органических соединений: альдегидов, кетонов, азо- и нитросоединений и др. Полярнографический метод широко используется для анализа таких биологически важных материалов как кровь, сыворотки и т. д. Метод применим для определения сульфгидрильных групп (-SH) в аминокислотах, пептидах, денатурированных белках, винной кислоты в плодах, ягодах и соках.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность вольтамперометрического (полярнографического) анализа?
2. Принципиальная схема полярнографической установки.
3. Какие электроды применяют в полярнографии?

4. Что такое полярографическая волна? Ее основные характеристики.
5. Уравнение полярографической волны.
6. Связь диффузионного тока с концентрацией анализируемого иона. Уравнение Ильковича. Характеристика капилляра.
7. Качественный анализ в полярографии. Потенциал полуволны, его определение.
8. Разновидности метода прямой вольтамперометрии.
9. Методы количественных определений в полярографии.
10. В чем суть методов амперометрического титрования?
11. Виды кривых амперометрического титрования.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В основе большинства современных физических и физико-химических методов анализа лежат разнообразные процессы, происходящие при взаимодействии двух форм материи – вещества и электромагнитного поля. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощенного, отраженного, рассеянного и люминесцентного электромагнитных излучений.

Спектральные методы анализа основаны на использовании явлений поглощения (*абсорбция*) и испускания (*эмиссия*) энергии в результате взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами исследуемого вещества. Переход частицы из одного состояния в другое всегда сопровождается скачкообразным изменением энергии, то есть получением или отдачей порции (кванта) энергии.

Основными характеристиками электромагнитного излучения являются: частота колебаний, длина волны, волновое число и энергия квантов.

Частота колебаний (ν) – показывает число колебаний в одну секунду и измеряется в герцах (Гц):

$$1 \text{ Гц} = 1 \text{ колебание} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Высокие частоты измеряются в килогерцах ($1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$), мегагерцах ($1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$) и т. д.

Длина волны (λ) показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах – это расстояние, проходимое волной за время одного колебания. Длина волны измеряется в метрах и его долях: сантиметрах (см), миллиметрах (мм), микрометрах ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), ангстремах

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м.}$$

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением:

$$\lambda \nu = c,$$

где $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ – скорость света и длина волны λ в см.

Волновое число (ν') – величина обратная λ , равна числу длин волн, укладываемых в 1 см, то есть числу колебаний на 1 см пути:

$$\nu' = 1 / \lambda.$$

Связь между основными характеристиками электромагнитного излучения устанавливается *уравнением Планка*:

$$E = \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu',$$

где $h\nu$ – *квант энергии*, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка, ΔE – изменение энергии элементарной системы (атомарной, ионной, молекулярной) в результате поглощения или испускания фотона (квант энергии электромагнитного излучения) с энергией $E = h\nu$ при переходе электрона с энергетического уровня с E_0 на уровень E_1 и наоборот. Энергия кванта, как это видно из уравнения Планка, прямо пропорциональна частоте электромагнитных колебаний. Поэтому, чем меньше длина волны колебаний, тем больше их энергия и частота.

Все четыре величины (E , λ , ν , ν') связаны между собой и каждая может рассматриваться в качестве характеристики энергии квантов. В системе СИ энергия измеряется в джоулях ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$), в спектроскопии принята внесистемная единица – электронвольт:

$$1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Поглощение фотона происходит при возбуждении элементарной системы и переходе ее из состояния с более низкой энергией (основное, E_0) в состояние с более высокой энергией (возбужденное, E_1) – рисунок 3.1.

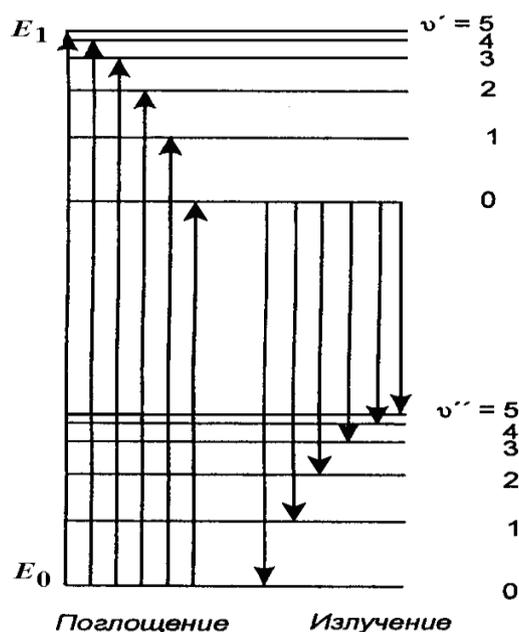


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение двухуровневого электронного перехода с поглощением и излучением кванта энергии: ν' , ν'' – колебательные уровни возбужденного и основного состояний

При переходе системы из состояния с более высокой энергией в состояние с более низкой происходит излучение (эмиссия) энергии в виде света.

Возбуждение системы возможно светом, ультрафиолетовым или рентгеновским излучением, термически, электронным ударом, с помощью химических реакций. Испускание энергии может быть спонтанным (самопроизвольным), то есть происходить без внешнего воздействия, и вынужденным – под воздействием извне. Поглощение всегда принудительный процесс.

Квант поглощаемой или излучаемой веществом энергии отвечает изменению энергии при единичном акте электронного перехода. Совокупность же одинаковых квантов, испускаемых или поглощаемых при переходе атомов или молекул из одного энергетического состояния в другое, соответствует *спектральной линии* определенной длины волны, отвечающей энергии этих квантов, которая описывается уравнением:

$$\lambda = hc / \Delta E.$$

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является *спектр* – функция распределения фотонов по энергиям, то есть *зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих этой энергией*. Если вся энергия электромагнитного излучения сосредоточена в достаточно узком интервале длин волн, который можно охарактеризовать

значением одной длины волны, то такое излучение и соответствующую спектральную линию называют монохроматическими.

Совокупность длин волн электромагнитного излучения (совокупность спектральных линий), относящихся к определенному атому (молекуле), называется спектром данного атома (молекулы).

Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы. Общий характер этих процессов зависит от энергии квантов. Следовательно, для классификации методов весь диапазон энергий электромагнитных квантов можно разделить на области, соответствующие тому или иному процессу. Спектр известных в настоящее время электромагнитных колебаний охватывает широкую область частот – от гамма-излучений до радиочастот (рисунк 3.2).

Наибольшими энергетическими эффектами сопровождаются процессы, происходящие во внутренних частях атомов, то есть ядерные превращения. При этих процессах возникают наиболее коротковолновые колебания – *гамма лучи* (γ). *Рентгеновские X-лучи* возникают при электронных переходах, происходящих во внутренних слоях электронных оболочек не слишком легких атомов. *Ультрафиолетовой (УФ) и видимой частям спектра соответствуют переходы валентных электронов*, происходящие в наружных слоях электронных оболочек атомов и молекул. *Инфракрасное (ИК) излучение* является результатом перехода электронов между колебательно-вращательными уровнями энергии. *Микроволновое и радиочастотное* излучения являются следствием спин-спиновых переходов, соответственно, электронов и ядер.



Рисунок 3.2 – Схема электромагнитного спектра

Спектры, расположенные в ближней ультрафиолетовой (200 - 400 нм), видимой (400 – 780 нм) и ближней инфракрасной (780 – 1200 нм) областях длин волн, называются оптическими и, соответственно, методы, ос-

нованные на использовании этих спектров – оптическими. Спектры оптического диапазона являются результатом изменения энергии внешних электронов в атомах и молекулах.

В зависимости от характера взаимодействия излучения с веществом и способа его регистрации различают следующие методы анализа:

1) *атомная спектроскопия* – анализ основан на регистрации спектров испускания предварительно возбужденных атомов (атомно-эмиссионная спектроскопия) и спектров поглощения атомов в основном состоянии (атомно-абсорбционная спектроскопия);

2) *молекулярная абсорбционная спектроскопия* – анализ спектров поглощения электромагнитного излучения молекулами анализируемого вещества;

3) *люминесцентный анализ* – анализ вторичного излучения, индуцированного при взаимодействии лучистой энергии с веществом.

Спектральный анализ с высокой точностью характеризует состав вещества, отличается высокой избирательностью, универсальностью, чувствительностью. С его помощью можно исследовать практически любые вещества в различных агрегатных состояниях. Высокая чувствительность и возможность их автоматизации важны на современных предприятиях различных отраслей промышленности.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение спектроскопическим методам анализа.
2. Наиболее важные параметры электромагнитного излучения.
3. Каков характер наблюдаемых физических процессов в атомах и молекулах в зависимости от энергии возбуждающего электромагнитного излучения?
4. Что такое электромагнитный спектр?
5. Что такое фотон? Как его энергия связана с длиной волны?
6. Уравнение Планка. Раскройте его содержание.
7. Спектральная линия, ее происхождение и математическое описание.
8. Что отличает молекулярный спектр от атомного?
9. На чем основано применение спектральных методов в качественном и количественном анализе?
10. По каким признакам можно классифицировать спектроскопические методы анализа?

3.1. Атомная спектроскопия

Атомная спектроскопия, широко применяемая при качественном и количественном определении *элементного* состава веществ разного происхождения, основана на поглощении или испускании рентгеновского, видимого или ультрафиолетового излучения. Во всех случаях характер образующихся спектров обусловлен переходами внешних (валентных) или внутренних электронов атомов из одного энергетического состояния в другое.

В атомах, как указывалось выше, изменение энергии электронов одной энергии приводит к их переходу с определенного уровня энергии на другой. Этому переходу в спектре отвечает определенная спектральная линия. При возбуждении электронов разной энергии в спектре появляется серия спектральных линий, соответствующих энергиям этих переходов. В связи с этим *атомный спектр*, представленный набором спектральных линий, носит название *линейчатого* (рисунок 3.1.1).



Рисунок – 3.1.1 – Участки атомных спектров:

- 1 – железа (верхний); 2 – алюминиево-марганцевого сплава (средний);
3 – магния (нижний).

Линейчатая структура – наиболее отличительная черта атомных спектров. А их индивидуальный характер является опознавательным признаком атомов данного элемента. Эту особенность и используют в качественном анализе.

Помимо длины волны спектральная линия имеет еще одну очень важную для спектрального анализа характеристику – *интенсивность*. Определение концентрации анализируемого элемента производят путем измерения интенсивности отдельных спектральных линий, называемых *аналитическими*. Интенсивность спектральной линии зависит от вероятности электронного перехода и от заселенности уровней в нормальном и возбужденном состояниях. Причем, чем больше число возбуждаемых электронов (атомов, молекул), тем более интенсивна спектральная линия.

Обе характеристики несут информацию о качественном и количественном составе анализируемого вещества. При этом длина волны (частота) излучения, являющаяся в спектральных методах *аналитическим сигналом*, отражает качественный состав, а интенсивность аналитического сиг-

нала – спектральной линии, пропорциональна количественному составу определяемого вещества.

Методы атомной спектроскопии отличаются высокой избирательностью, чувствительностью, скоростью. Атомный спектральный анализ можно выполнить в течение нескольких минут. Чувствительность обычно лежит в интервале $10^{-4} - 10^{-10} \%$.

3.1.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Методы атомного эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны аналитической спектральной линии, ее интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии. Для получения спектра эмиссии частицам анализируемого вещества необходимо сообщить дополнительную энергию, то есть перевести их в возбужденное состояние. С этой целью пробу нагревают при высокой температуре, заставляя вещество испаряться и диссоциировать на атомы, которые при этом возбуждаются.

В методах атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии вещество переводится в состояние атомного пара, состоящего из свободных электронов, атомов, ионов, радикалов, что практически реализуется в плазме. Плазмой называют состояние вещества, характеризующееся высокой ионизацией его частиц. Специфические особенности плазмы позволяют рассматривать ее как особое агрегатное состояние вещества.

При давлениях, близких к атмосферному плазма находится в состоянии термодинамического равновесия, при котором заселенность (N_i) различных возбужденных уровней атомов выражается с помощью распределения Больцмана через концентрацию атомов, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии

$$N_i = \frac{N_o \cdot \exp[-(E_i - E_o)]}{kT}$$

где N_o – общее число частиц, находящихся в основном состоянии, E_o и E_i – энергии уровней основного и возбужденного состояний, соответственно, при температуре T ; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Однако в возбужденном состоянии (A^*) атомы могут находиться недолго, около 10^{-8} с. Самопроизвольно возвращаясь в исходное (основное) состояние (A), они испускают избыточную энергию, приобретенную при возбуждении, в виде квантов света $\Delta E = h\nu$:



Частота излучения определяется соотношением

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(E^* - E)}{h},$$

где E^* и E – энергия электрона в возбужденном и основном состояниях, соответственно; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка.

Переходы электронов с различных возбужденных уровней на исходный приводят к появлению в спектре испускания серии спектральных линий, отвечающих этим переходам. Количество электронных переходов определяет число линий в спектре элемента. Наиболее яркой в спектре будет линия, отвечающая переходу с близлежащего возбужденного уровня на основной. Линию, отвечающую этому переходу, называют *резонансной*. Спектр атома любого элемента существенно отличается от спектра его иона в связи с изменением числа валентных электронов при ионизации.

Интенсивность спектральной линии (I_{ik}) при переходе атомов из одного состояния в другое определяется числом излучающих атомов (N_i) – числом атомов, находящихся в возбужденном состоянии (i) и вероятностью (A_{ik}) перехода атомов из состояния i в состояние k :

$$I_{ik} = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik},$$

где ν_{ik} – частота перехода, соответствующая данной спектральной линии (данному переходу).

С увеличением концентрации определяемого элемента в плазме наряду с излучением света возбужденными атомами начинает играть заметную роль процесс поглощения света невозбужденными атомами того же элемента. В результате не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Такой процесс называется *самопоглощением*.

Самопоглощение учитывается в уравнении Ломакина, описывающем концентрационную зависимость интенсивности спектральной линии:

$$I = a C^b,$$

где a – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы; b – коэффициент, характеризующий самопоглощение. Линейная зависимость, получаемая при логарифмировании

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

очень удобна для построения градуировочного графика. Уравнение Ломакина является основой количественного анализа в атомной спектроскопии.

Прибор для проведения эмиссионного спектрального анализа имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий эле-

мент и приемник света (рисунок 3.1.2). Кроме этих основных узлов в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

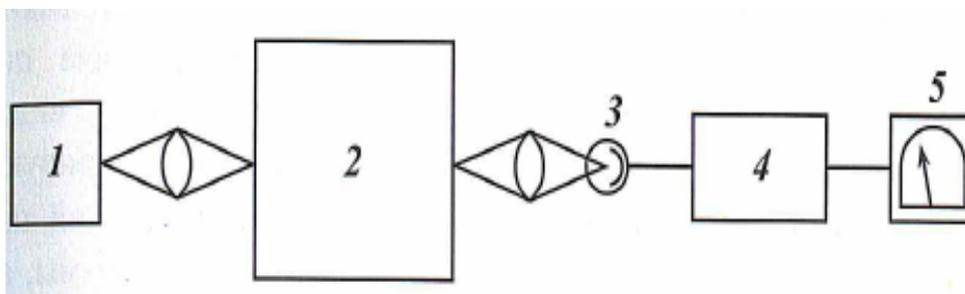


Рисунок 3.1.2 – Блок-схема однолучевого атомно-эмиссионного спектрометра: 1 – источник излучения (атомизатор); 2 – диспергирующее устройство; 3 и 4 – фотоприемник и электроника приемника; 5 – регистрирующее устройство.

В источнике возбуждения (1) вещество из конденсированной фазы переводят в парообразную, подвергая его атомизации и возбуждению. Переходя в нормальное состояние, возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом (2) разлагается на отдельные составляющие, а приемник света (3) их фиксирует. В практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения спектров применяют пламя газовой горелки, электрическую дугу или искру.

Пламя. Фотометрия пламени является простейшим, наиболее мягким способом получения атомного пара и наиболее стабильным источником света. С его помощью определяют свыше 40 элементов (щелочные, щелочно-земельные и др.). В пламени не возбуждаются тугоплавкие элементы. Температура в пламени достигает 3000°C и зависит от состава горючей смеси: смесь водород–воздух – 2100°C , смесь водород–кислород – 2800°C , смесь ацетилен–кислород – 3050°C .

Принципиальная схема анализа этим методом состоит в следующем (рисунок 3.1.3). Раствор анализируемой пробы и стандартные растворы аналита (2) в виде аэрозоля распыляются в пламя газовой горелки (7).

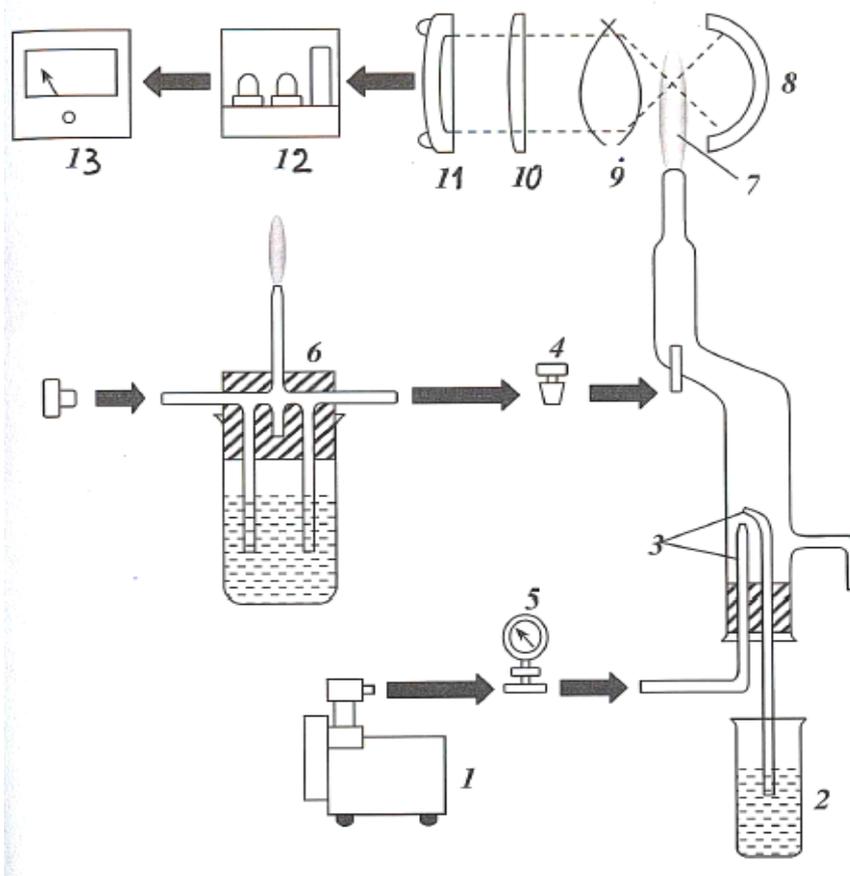


Рисунок 3.1.3 – Схема эмиссионного пламенного фотометра:

1 – компрессор; 2 – анализируемый раствор; 3 – распылитель; 4 – вентиль; 5 – манометр; 6 – контрольная газовая горелка; 7 – горелка; 8 – вогнутое зеркало; 9 – конденсор; 10 – светофильтр (монокроматор); 11 – фотоэлемент (ФЭУ); 12 – усилитель фототока; 13 – гальванометр

Возникающее в плазме излучение вместе с излучением пламени проходит через диспергирующее устройство (10), которое пропускает к фотоэлементу (11) только излучение определяемого элемента. Преобразованное в фототок излучение регистрируется чувствительным гальванометром (13). Фоновое значение фототока компенсируется фотометрическим клином. Недостатком метода является необходимость растворения пробы.

По стандартным растворам с известными концентрациями определяемого элемента строят градуировочные графики зависимости фототока, пропорционального излучению, от концентрации аналита (рисунок 3.1.4). Затем фотометрируют анализируемый раствор и по величине фототока по градуировочному графику находят в нем неизвестную концентрацию элемента.

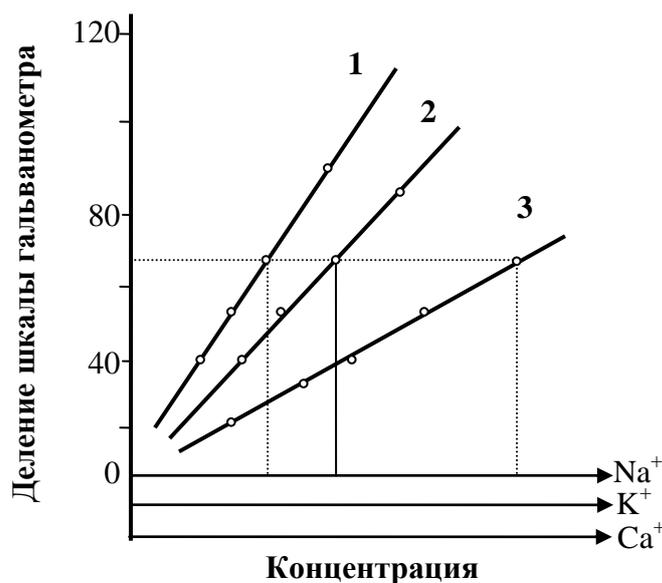


Рисунок 3.1.4 – Градуировочные графики для определения ионов натрия (1), калия (2) и кальция (3) методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Электрическая дуга – это электрический разряд, пропущенный между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги составляет 4000 – 7000°С. В дуге удастся получить спектр почти всех элементов.

Искра. Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура 7000 – 10000°С и выше. Использование игольчатых микроэлектродов позволяет проводить анализ локально и без разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

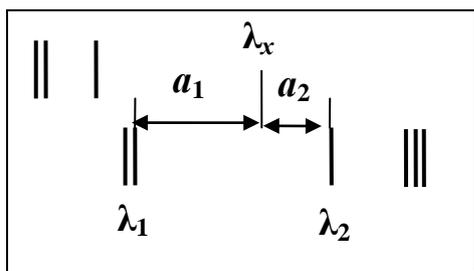
Основным оптическим элементом спектрального прибора является *диспергирующий элемент*, разлагающий излучение в спектр: призмы из прозрачных в данной спектральной области материалов (стекло, кварц), либо дифракционные решетки и интерференционные устройства. Для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно используют стеклянные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца. Достоинством дифракционных решеток является широкий интервал, доступный для исследования (200-1000 нм) и более высокая разрешающая способность.

Спектр эмиссии регистрируется и измеряется с помощью трех групп методов, различающихся по используемой при этом аппаратуре и технике эксперимента: визуальный (стилоскопы), фотографический (спектрографы) и фотоэлектрический (спектрометры). Большое распростране-

ние в качестве приемников излучения получили *фотопластинки, фотоэлементы и фотоэлектронные умножители (ФЭУ)* – см. стр. 123.

Основой качественного анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых *аналитических* или *последних* линий. С уменьшением содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента будет уменьшаться, а некоторые линии вообще исчезнут. При некоторой очень малой концентрации останется всего несколько линий. Это и есть последние линии, по которым обычно проводится качественный анализ. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристику интенсивности можно найти в специальных таблицах и атласах спектральных линий.

Для расшифровки спектра и определения длины волны аналитической линии пользуются спектрами сравнения, – спектрами эталонов, линии которых хорошо известны. Иногда в анализируемую пробу вводят внутренний стандарт, то есть элемент, линию которого используют в качестве линии сравнения. Чаще всего для этих целей используют спектр железа, имеющий характерные группы линий в разных областях длин волн. Спектр анализируемого вещества обычно фотографируют над спектром железа (рисунок 3.1.5). Для определения длины волны заданной линии λ_x измеряют расстояние a_1 от этой линии до ближайшей к ней линии спектра железа, длина волны которой λ_1 , точно известна, и расстояние a_2 от линии λ_x до другой линии с известной длиной волны λ_2 .



Исходя из пропорции

$$(\lambda_1 - \lambda_x) / a_1 = (\lambda_x - \lambda_2) / a_2$$

получают формулу для расчета длины волны неизвестной линии

Рисунок 3.1.5 – Определение длины волны спектральной линии

$$\lambda_x = \lambda_1 + a_1(\lambda_2 - \lambda_1) / (a_1 + a_2)$$

Методы эмиссионного спектрального анализа используются во многих областях науки, техники, в различных отраслях народного хозяйства.

Большое преимущество он имеет при определении элементов первой группы периодической системы Д.И. Менделеева, особенно калия и натрия. Это связано с высокой степенью ионизации их соединений, низкими значениями потенциалов возбуждения резонансных линий.

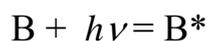
Контрольные вопросы

1. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?
2. От чего зависит интенсивность спектральной линии?
3. Формула спектральной линии.
4. Диспергирующие устройства в атомной эмиссионной спектроскопии.
5. Какие устройства используются в качестве приемников излучения?
5. Способы атомизации и возбуждения веществ в атомной эмиссионной спектроскопии.
6. На чем основаны качественный и количественный анализы в эмиссионной атомной спектроскопии?

3.1.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Сущность метода заключается в измерении поглощения резонансного излучения невозбужденными атомами определяемого элемента, находящимися в газовой фазе, и определении функциональной зависимости поглощения от концентрации определяемого элемента в анализируемой пробе.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, то есть *резонансный переход*. Если на невозбужденный атом (В) направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами



и интенсивность излучения будет уменьшаться. Использование этих явлений составляет физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии. Если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии уменьшение интенсивности возбуждающего излучения связано с числом невозбужденных атомов.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения подчиняется экспоненциальному закону, аналогичному закону Бугера – Ламберта – Бера

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

где k – коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя (пламени горелки), C – концентрация, I_0 – интенсивность падающего монохроматического света, а I – интенсивность этого света, прошедшего через пламя. В практике анализа обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

Способы атомизации и возбуждения атомов такие же, как и в методе атомно-эмиссионной фотометрии пламени (рисунок 3.1.6). Пламенный атомизатор представляет собой горелку (4) со щелевидной насадкой, выполняющей роль кюветы для анализируемой пробы. Постоянство толщины светопоглощающего слоя, то есть пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции. Анализируемое вещество впрыскивается с помощью микрошприца-дозатора или распылителя (2) и транспортируется в пламя горелки горючей газовой смесью.

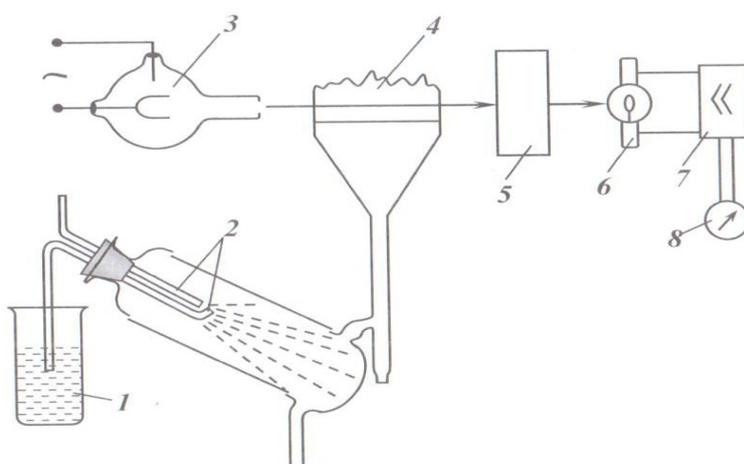


Рисунок 3.1.6 – Принципиальная блок-схема атомно-абсорбционного прибора:
 1 – анализируемый раствор; 2 – распылитель; 3 – лампа с полым катодом;
 4 – пламя горелки; 5 – монохроматор; 6 – фотоэлемент; 7 – усилитель фототока; 8 – регистрирующее устройство.

В качестве источников внешнего резонансного излучения (3) используют газоразрядные лампы низкого давления, лазеры с перестраиваемой частотой, но чаще всего – лампы с полым катодом, спектр испускания которых совпадает со спектром определяемого элемента. Лампы с полым катодом представляют собой стеклянный или кварцевый баллон, запол-

ненный инертным газом низкого давления. Внутри расположены два электрода – катод и анод. Катод представляет собой чашу, как правило, из того металла, элемент которого нужно определить в пробе. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-носителя. Эти ионы бомбардируют катод, выбивая атомы элемента в газовую фазу, где они возбуждаются и дают дискретное излучение, характерное для свободных атомов определяемого элемента. Обычно каждая лампа дает спектр испускания атомов какого-либо одного элемента. Поэтому при определении нескольких элементов в пробе необходимо иметь набор ламп для различных элементов.

В качестве приемников излучения применяют фотоэлементы и фотоумножители (рисунок 3.1.7), преобразующие световую энергию в электрическую. Действие фотоэлементов основано на использовании явлений внешнего и внутреннего фотоэффектов, основанных, соответственно, на отрыве электронов с облучаемой поверхности и увеличении электропроводности вещества под действием света. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом (а) состоит из фотокатода (1) и анода (2), помещенных в стеклянную колбу (3).

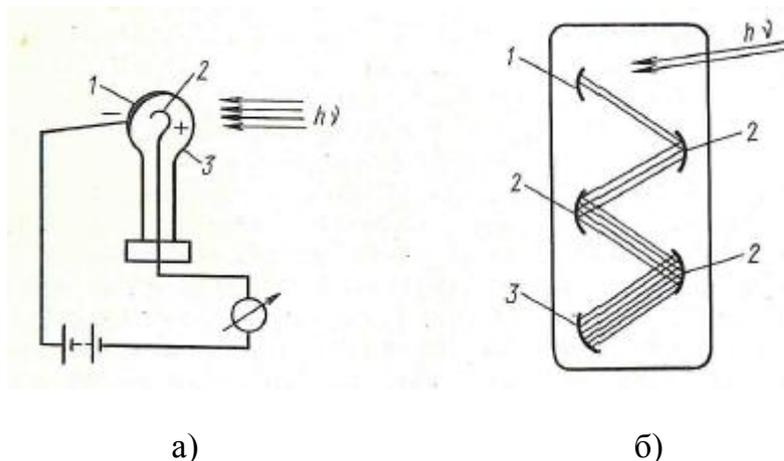


Рисунок 3.1.7 – Приемники излучения: а) Фотоэлемент с внешним фотоэффектом; б) Фотоэлектронный умножитель

При действии света на катод (обычно кислородно-цезиевый или сурьмяно-цезиевый) из него вырываются электроны, которые, попадая на анод, замыкают цепь: гальванометр показывает наличие тока. Недостатком фотоэлементов является невысокая чувствительность.

Значительно более чувствительны ФЭУ – фотоэлектронные умножители (б), действие которых основано на внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии, многократно увеличенной с помощью каскада эмиттеров (2). Расположение электродов и фокусирующее поле выбирают так, чтобы первичный электронный поток, вызванный действием излучения ($h\nu$) на катод (1), попадая на первый эмиттер, повышал вторичную электронную эмиссию, электроны которой направляются на следующий

эмиттер и т. д. Усиление эмиссии в ФЭУ подчиняется закону геометрической прогрессии:

$$I = I_0 \sigma^m,$$

где I – сила на выходе с анода (3) прибора; I_0 – начальная сила тока; σ – коэффициент вторичной электронной эмиссии; m – число каскадов усиления (эмиттеров). ФЭУ дают усиление в $10^5 \dots 10^6$ раз. Они нашли широкое применение в измерительной технике, в телевидении, передачах из космоса, при исследовании ядерных и космических излучений и в других областях науки и техники.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии широко используется в анализе практически почти любого технического или природного объекта при определении микро количеств более 70 элементов (Mg, Zn, Fe, Ni, Pb, Hg и др.): в сплавах, металлах, почвах, удобрениях, растениях, в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т. д.).

Контрольные вопросы

1. Физические основы метода атомно-абсорбционной спектроскопии.
2. Способы атомизации и возбуждения в атомно-абсорбционной спектроскопии.
3. Качественный и количественный анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии.
4. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра.
5. Приемники излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии.
6. Устройство и принцип работы газоразрядных ламп.
7. Какой закон лежит в основе количественных определений.
8. Области применения атомно-абсорбционной спектроскопии.

3.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра (спектрофотометрия)

В молекулярной спектроскопии, основанной на явлении избирательного поглощения (абсорбции) различных участков электромагнитного излучения молекулами анализируемого вещества, используется сравнительно небольшая часть электромагнитного спектра – от 10 до 1200 нм (рисунок 3.1.1). В зависимости от рабочей области спектра излучения внешнего источника различают: электронную и колебательную спектроскопию. Электронная спектроскопия, обусловленная переходами в воз-

бужденное состояние валентных электронов, подразделяется на ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию ($\lambda = 10 \div 400$ нм) и спектроскопию в видимой области спектра ($\lambda = 400 \div 780$ нм).

Ультрафиолетовая область спектра условно подразделяется на три диапазона:

– вакуумный ультрафиолетовый (10 ÷ 200 нм), требующий создания вакуума при регистрации спектров анализируемых веществ, поскольку такие компоненты воздуха, как N_2 , O_2 , пары воды и некоторые др. интенсивно поглощают в этой области, являясь помехой;

– средний (200 – 300 нм) и ближний (300 – 400 нм) ультрафиолетовые диапазоны, наряду с видимой областью спектра, более широко используются в современной лабораторной практике.

Такое подразделение обусловлено различием электронов по энергетическому состоянию, предопределяющее поглощение в соответствующей области электромагнитного спектра. Как следует из рисунка 3.2.1, наибольших энергетических затрат требует переход $\delta \rightarrow \delta^*$, ему соответствует поглощение в далекой (вакуумной) УФ-области ($\lambda \leq 200$ нм, $E \geq 600$ кДж·моль⁻¹).

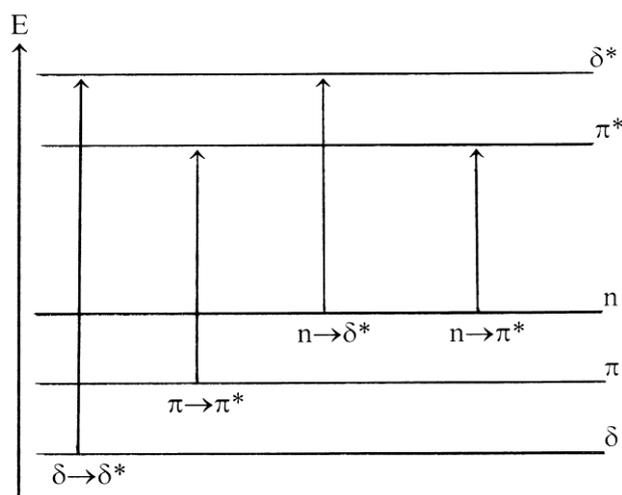


Рисунок – 3.2.1 – Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов

Такие переходы характерны для неокрашенных молекул, имеющих одинарные δ -связи, например, для предельных углеводородов.

Переход с несвязывающей (n) орбитали на разрыхляющую δ^* требует меньшей энергии. Соответственно при таких переходах поглощаются кванты в ближней УФ-области:

$$\lambda = 200 - 300 \text{ нм}, E = 600 - 400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В этом диапазоне длин волн поглощают электромагнитное излучение органические вещества, содержащие неподеленные электронные пары, локализованные на орбиталях атомов O, N, S, галогенов. Эти вещества тоже не

окрашены. Еще меньше затрачивается энергии для возбуждения переходов электронов на разрыхляющие π^* -орбитали ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$).

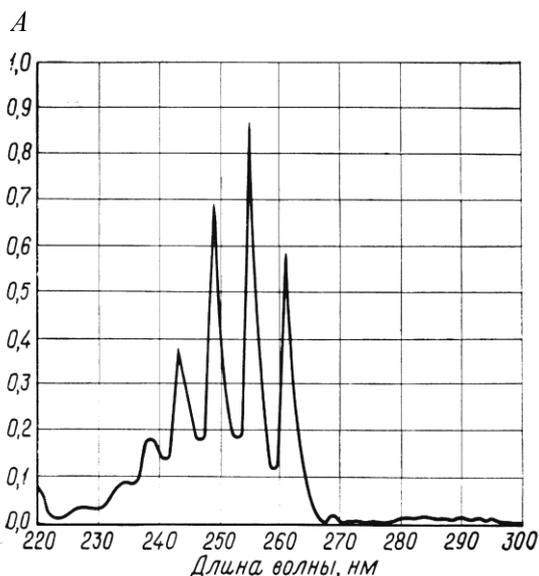


Рисунок 3.2.2 – Ультрафиолетовый спектр поглощения раствора бензола в циклогексане

Такие переходы регистрируются в ближней УФ- и видимой областях спектра. Они характерны для молекул, имеющих в своей структуре двойные ($C=O$, $C=S$, $N=N$), тройные ($C\equiv C$) связи и ароматические кольца (Приложение 1). В видимой области проявляются переходы с переносом заряда.

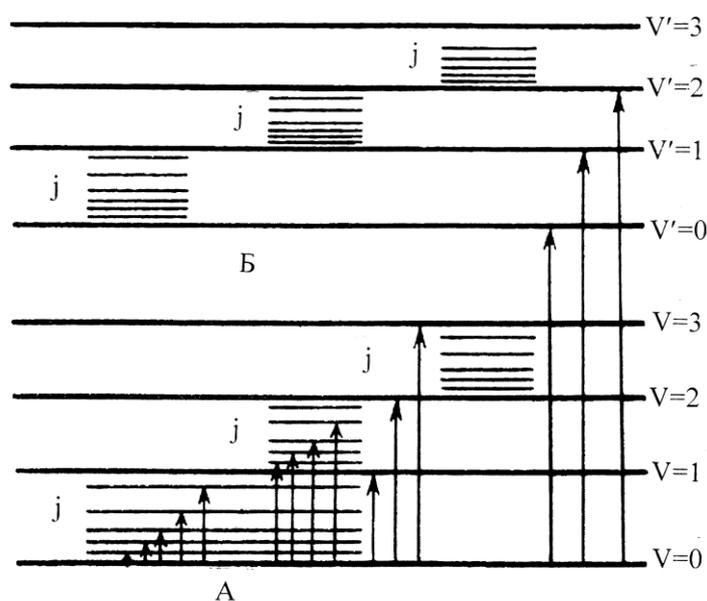


Рисунок 3.2.3 – Схема энергетических уровней молекулы в основном (А) и первом возбужденном (Б) электронных состояниях

Поглощая квант света, атом или молекула переходит в более высокое энергетическое состояние. Однако молекулярные спектры поглощения (рисунок 3.2.2), в отличие от атомных (рисунок 3.1.1), состоят не из линий, а из полос, так как представляют собой сумму различных типов переходов молекулы из основного состояния в возбужденное. Молекулярный спектр называют полосатым.

Изменение энергии молекулы при возбуждении сопровождается изменением, как энергии электронов, так и энергии колебаний и вращений, то есть у молекулы возможны *электронно-колебательно-вращательные* переходы. Каждому электронному уровню в основном и возбужденном состояниях отвечают системы колебательных уровней (рисунок 3.2.3), которые могут быть охарактеризованы колебательными квантовыми числами V и V' , соответственно, принимающим значения 0, 1, 2, 3 и т. д., а каждому колебательному уровню отвечает система вращательных уровней (j и j').

При поглощении квантов света происходит увеличение внутренней энергии частицы, которая складывается из энергии вращения частицы, как целого, энергии колебания атомов и движения электронов:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}},$$

где $E_{\text{вр}}$ – вращательная, $E_{\text{кол}}$ – колебательная, $E_{\text{эл}}$ – электронная энергия, причем

$$E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}}.$$

Каждый вид энергии молекулы имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней и соответствующих квантовых чисел. Электронные переходы ($E_{\text{эл}} \approx 60 - 600$ кДж·моль⁻¹) обычно осложняются наложением колебательных, а иногда и вращательных переходов. Поэтому спектры молекул состоят из большого числа очень близко расположенных спектральных линий, образующих в определенном диапазоне длин волн полосы различной ширины и интенсивности.

Колебательным переходам соответствуют меньшие энергии и частоты, поэтому для перевода молекулы в возбужденные колебательные состояния необходимо поглощение излучения в более длинноволновой, – ИК-области спектра. Чисто колебательные переходы ($E_{\text{кол}}$) происходят при неизменном электронном состоянии молекулы, требуют энергию возбуждения от 3 до 60 кДж·моль⁻¹ и проявляются в ближней ИК-области спектра. При обычной температуре энергетическое состояние молекулы, как правило, характеризуется основным колебательным уровнем (V_0).

Однако молекулы могут принимать участие и во вращательном движении. Энергия квантов возбуждения вращательных уровней $E_{\text{вр}} \leq 1,2$ кДж·моль⁻¹ соизмерима с энергией теплового движения (kT), поэтому при

комнатной температуре часть вращательных уровней (j) в основном состоянии заселены. Поскольку вращательные переходы имеют место при поглощении еще меньших энергий, чем это характерно для колебательных переходов, они наблюдаются в дальней ИК- и микроволновой областях спектра. Чисто вращательные уровни в аналитических целях почти не используются. Их применяют главным образом для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т.д.

3.2.1. Основной закон светопоглощения

Вследствие поглощения излучения при прохождении через слой вещества, интенсивность его уменьшается и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего компонента.

В основе количественного анализа всех методов абсорбционной спектроскопии лежит объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера, который связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества (рисунок 3.2.4), с его концентрацией и толщиной поглощающего слоя:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon_\lambda l C}$$

где I_0 – интенсивность падающего потока; I – интенсивность прошедшего светового потока; l – толщина поглощающего слоя, см; C – концентрация раствора, моль·л⁻¹; ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны.

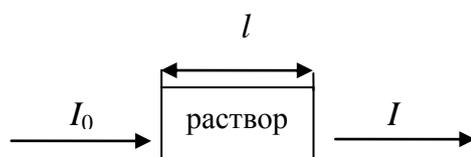


Рисунок 3.2.4 – Прохождение света через анализируемый раствор

В логарифмической форме уравнение имеет вид

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon_\lambda l C$$

Физический смысл ε становится ясным, если принять $l = 1$ см и $C = 1$ моль·л⁻¹, тогда $A = \varepsilon$. То есть, молярный коэффициент поглощения равен поглощению одномолярного раствора при толщине слоя в 1 см.

Величину $\lg \frac{I_0}{I} = A$, характеризующую поглощательную способность вещества, называют *оптической плотностью*. Для поглощающего вещества при постоянных концентрации и толщине поглощающего слоя оптическая плотность A зависит от длины волны. Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%):

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

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений пересчитывают на оптическую плотность по формуле

$$A = \lg \left(\frac{1}{T} \right) 100 = 2 - \lg T.$$

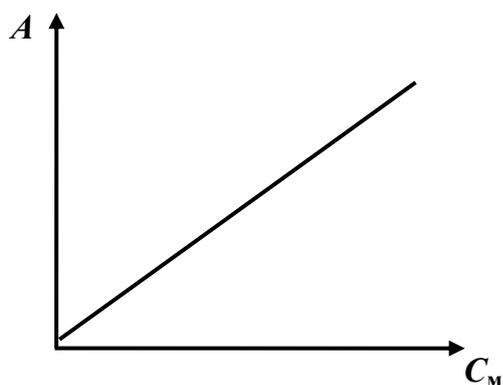


Рис. 3.2.5. – Градуировочный график

Графическая зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества при постоянной l выражается прямой, проходящей через начало координат, если в условиях опыта не наблюдается отклонений от закона светопоглощения (рисунок 3.2.5).

Для определения концентрации анализируемого вещества используются следующие методы: метод молярного свойства, метод градуировочного графика, метод добавок, метод дифференциальной фотометрии, метод фотометрического титрования.

Фотометрическим методом можно определять компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

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

или

$$A_{\text{см}} = l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \dots + \epsilon_n C_n),$$

где $A_{\text{см}}$ – оптическая плотность смеси; A_1, ϵ_1, C_1 – соответственно, оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения и концентрация первого компонента смеси; A_2, ϵ_2, C_2 – те же величины для второго компонента смеси и т.д.

3.2.2. Молекулярные спектры поглощения

Переходя в возбужденное состояние молекула поглощает свет избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при других свет не поглощается. Интенсивно поглощаются те кванты света, энергия ($h\nu$) которых равна энергии возбуждаемых при этом электронов.

Функцию распределения оптической плотности по длинам волн (или частотам) называют *спектром поглощения*. Как правило, поглощение электромагнитного излучения молекулами происходит в определенной области (интервале) длин волн. Кривую, описывающую распределение оптической плотности в определенном интервале длин волн, называют *спектральной полосой поглощения* (рисунок 3.2.6).

Длину волны, отвечающую максимальному поглощению излучения на спектральной кривой, называют *максимумом полосы поглощения* (λ_{\max}) или характеристической длиной волны. На практике спектр поглощения исследуемой системы преобразуют в аналитический сигнал, дающий информацию о ее качественном и количественном составе: положение максимума поглощения на шкале длин волн отражает качественный состав, а *интенсивность аналитического сигнала* A (как правило, в этом максимуме) пропорциональна количеству определяемого вещества или компонента смеси.

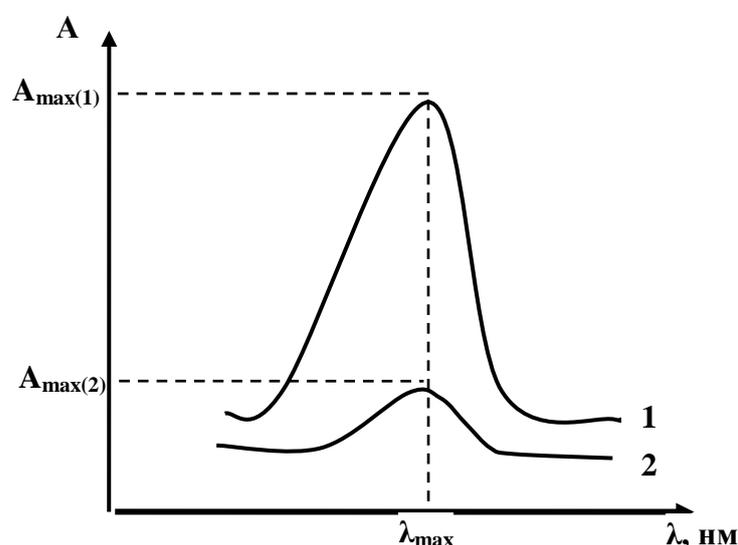


Рисунок 3.2.6 – Зависимость оптической плотности (A) от длины волны (λ) – спектр поглощения: 1 – раствор концентрации C_M в кювете с l (см); 2 – раствор концентрации $\frac{1}{4}C_M$ или C в кювете толщиной $\frac{1}{4}l$, (см)

Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Если полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн, говорят о *батохромном* смещении или углублении окраски (красное смещение). А если полоса сдвигается в сторону более коротких волн, эффект называют *гипсохромным сдвигом* или повышением окраски (синее смещение).

Основными параметрами фотометрического анализа являются длина волны, при которой производится измерение, оптическая плотность, толщина кюветы и концентрация окрашенного раствора. В зависимости от свойств анализируемой системы выбирают оптимальные условия анализа:

– длину волны, как правило, выбирают на максимуме поглощения, так как это обеспечивает наиболее высокую чувствительность;

– оптическая плотность, – наименьшую погрешность полученных результатов дают измерения A в интервале значений $0,1 - 1,0$;

– толщина светопоглощающего слоя l , – чем больше толщина поглощающего слоя, тем больше оптическая плотность и выше чувствительность определения при прочих равных условиях. Однако с увеличением длины оптического пути возрастают потери на рассеяние света. Поэтому кюветы с толщиной слоя больше 5 см для фотометрии обычно не применяют;

– концентрация, – минимальную концентрацию, которую можно определить фотометрически, обычно рассчитывают по соотношению

$$C_{\text{мин}} = \frac{A_{\text{мин}}}{\varepsilon l},$$

принимая при ориентировочных расчетах $A_{\text{мин}} = 0,01$, $l = 1$ см и, например, $\varepsilon = 10^3$:

$$C_{\text{мин}} = 0,01/10^3 = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

аналогичным образом рассчитывают верхнюю границу диапазона допустимых концентраций, принимая $A_{\text{макс}} = 1,0$; при анализе сильно окрашенных растворов применяют метод дифференциальной фотометрии, где в качестве раствора сравнения используют окрашенный раствор известной концентрации;

– при выборе оптимального значения рН, влияющего на полноту образования аналитической формы анализируемого вещества, изучают влияние рН на интенсивность окраски раствора при определенной длине волны (рисунок 3.2.7).

Наиболее благоприятная ситуация складывается тогда, когда небольшие изменения рН практически не сказываются на светопоглощении раствора при условии, что само поглощение по возможности максимально.

Любое фотометрическое определение состоит из следующих этапов:

- получение окрашенной аналитической формы определяемого вещества, которое путем химической реакции переводят в соединение, имеющее интенсивную окраску, устойчивую во времени, причем окрашенный раствор должен быть прозрачным;
- измерение поглощения полученного окрашенного раствора в заданном интервале длин волн;
- построение спектральной кривой по полученным данным в координатах $A = f(\lambda)$ – и выбор рабочей (оптимальной) длины волны, отвечающей максимуму полосы поглощения (λ_{\max});
- измерение оптической плотности серии стандартных растворов при рабочей длине волны (λ_{\max}) и построение градуировочного графика в координатах $A = f(C_M)$;
- измерение оптической плотности анализируемого раствора и определение его концентрации по градуировочному графику;
- оценка погрешности анализа.

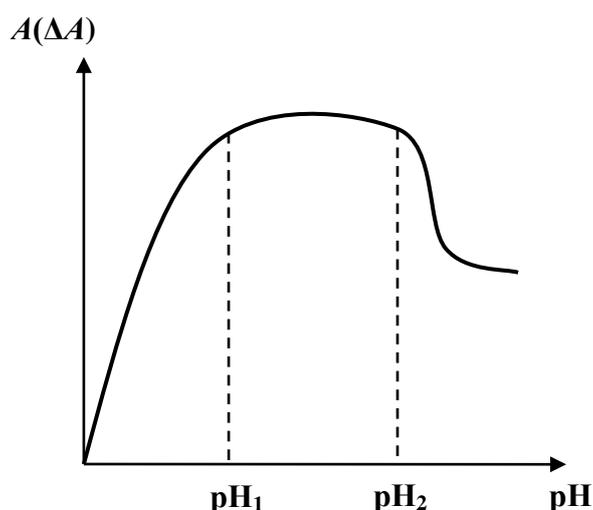


Рисунок 3.2.7 – Графическое определение оптимального интервала pH (ΔpH) при фотометрических определениях:

$$\Delta pH = pH_1 \div pH_2$$

Помимо метода градуировочного графика при проведении количественного анализа используют методы добавок и молярного свойства, а также метод дифференциальной фотометрии.

В лабораторной практике исследуемый раствор помещают в специальные прямоугольные кюветы из оптического стекла или кварца. При этом неизбежно взаимодействие падающего излучения со стенками кюветы, что приводит к его потере за счет отражения, рассеяния и поглощения

света гранями кюветы. Чтобы скомпенсировать эти потери, интенсивность потока, прошедшего через кювету с поглощающим раствором, сравнивают с интенсивностью потока, прошедшего через такую же кювету с соответствующим «холостым раствором» или раствором сравнения (рис. 3.2.8), поглощение которого принимают за «оптический нуль». При этом раствор сравнения содержит все исходные вещества кроме определяемого.

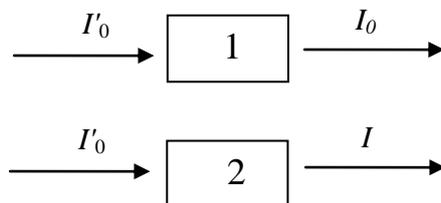


Рисунок – 3.2.8 – Прохождение света через раствор сравнения (I) и окрашенный раствор (2)

Иногда при анализе растворов с высокой концентрацией определяемого вещества (интенсивно окрашенных) используется метод *дифференциальной фотометрии*. В этом случае, напротив, оптический нуль фотометрического прибора устанавливают по раствору сравнения, содержащему некоторое количество определяемого вещества. Обычно таким раствором сравнения является один из растворов стандартного ряда. Такой прием позволяет расширить фотометрическую шкалу, и, следовательно, появляется возможность определения более высоких концентраций при небольшой погрешности измерения (как правило, 1 – 2 %).

Таким образом, поглощение анализируемого раствора всегда измеряют относительно поглощения раствора сравнения, которое принимают за *оптический нуль*. Интенсивность световых потоков измеряют фотоэлектрическим способом после преобразования излучения в электрический сигнал.

3.2.3. Приборы, используемые в спектрофотометрии

Основными приборами, используемыми в современной практике молекулярной абсорбционной спектроскопии являются фотоэлектроколориметры, фотометры и спектрофотометры. При всем многообразии схем и конструктивных особенностей, и независимо от области измерения светопоглощения, во всех приборах имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы (рисунок 3.2.9). Такими узлами являются: источник излучения, диспергирующее устройство, кюветное отделение с раствором и раствором сравнения, фотоприемник излучения с преобразователем световой энергии в электрическую, регистрирующее устройство – индикатор электрического сигнала.

В качестве источников излучения применяют вольфрамовые лампы накаливания, дающие сплошной спектр в видимом диапазоне. Приборы, применяемые в ультрафиолетовой области снабжаются дейтериевой лампой.

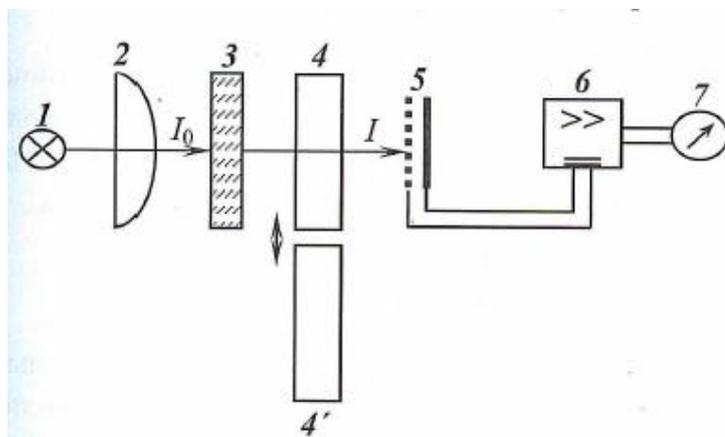


Рисунок 3.2.9 – Принципиальная блок-схема однолучевого фотометрического прибора (фотоколориметра, фотометра, спектрофотометра):

- 1 – источник света; 2 – фокусирующая линза; 3 – диспергирующее устройство; 4, 4' – кюветы с раствором сравнения и анализируемым раствором, соответственно; 5 – фотоприемник; 6 – усилитель фототока; 7 – регистрирующее устройство

Для разложения белого света и его монохроматизации, выделения отдельных участков полученного сплошного спектра, используют *светофильтры* (фотоколориметры) – цветные стекла и окрашенные растворы, а также интерференционные светофильтры, в которых выделение узкого участка спектра достигается за счет интерференции излучения на тончайших металлических пленках. В спектрофотометрах монохроматором служит *призма* или *дифракционная* решетка, позволяющие непрерывно менять длину волны. Диспергирующий элемент является наиболее важной частью спектральных приборов.

Светофильтры – это устройства, с помощью которых из потока белого света выделяют полихроматический световой пучок в определенном интервале длин волн $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ (полоса пропускания). Чем больше полоса пропускания, тем меньшую монохроматичность светового потока может обеспечить светофильтр и наоборот.

Светофильтры выбирают, исходя из спектра поглощения определяемого вещества таким образом, чтобы спектральная область максимального светопоглощения окрашенным раствором и область максимального пропускания света светофильтром была одной и той же. То есть, максимум светопоглощения раствора должен совпадать с минимумом поглощения

(максимумом светопропускания) светофильтра (рис. 3.2.10). Светофильтры представляют собой, чаще всего, окрашенные стекла, обладающие избирательным *пропусканием* излучения в достаточно узком интервале длин волн ($\Delta\lambda = 10 - 30$ нм) и характеризуются величиной λ_{\max} (λ_{\min} – в единицах поглощения A).

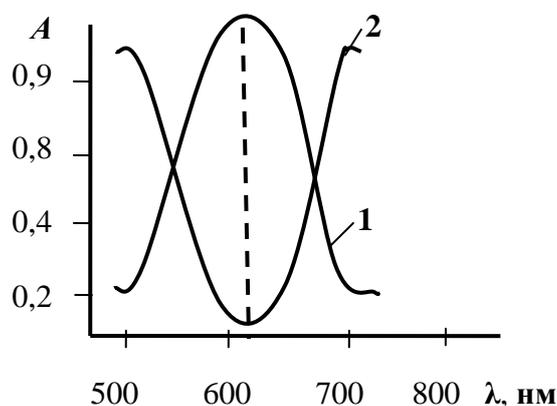


Рисунок 3.2.10 – Кривые светопоглощения окрашенным раствором (1) и правильно выбранным светофильтром (2)

Более высокую степень монохроматизации обеспечивают диспергирующие призмы и дифракционные решетки. В качестве решетки может служить стеклянная или кварцевая пластинка с нанесенными на нее штрихами. Чем больше штрихов на 1 мм дифракционной решетки, тем выше монохроматизация ($\Delta\lambda = 0,5 - 2,0$ нм). Призма обеспечивает примерно такой же порядок дисперсии, но она зависит от материала (кварц, стекло). Кварцевая оптика позволяет регистрировать спектры поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях в интервале длин волн 200-1100 нм. Область длин волн у приборов, имеющих стеклянную оптику, ограничена интервалом 380-1100 нм. Соответствующие материалы используют и при изготовлении кювет.

Призмы и кюветы для анализа в видимой области спектра изготовлены из оптического стекла, а для работы в УФ-диапазоне – из кварца. Приемниками-преобразователями излучения служат фотоэлементы и фотоумножители (см. стр. 124). Оптическая система всех приборов, кроме того, включает линзы, призмы и зеркала, служащие для создания параллельного пучка, изменения его направления и фокусировки.

Для обеспечения работы в более широком диапазоне длин волн во многих приборах имеются:

- два источника излучения – ртутно-кварцевая или дейтериевая лампы для измерений в области 220 – 350 нм и лампа накаливания для работы в области 320 – 1100 нм;

– и два фотоприемника – сурьмяно-цезиевый (220 – 650 нм) и кислородно-цезиевый (600 – 1100 нм) фотоэлементы.

Как спектрофотометры, так и фотоколориметры бывают одно- и двухлучевые. Промышленностью выпускаются спектральные приборы, в которых используются различные комбинации источников излучения, монохроматизаторов и приемников света.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируются методы молекулярной спектроскопии в зависимости от рабочей области спектра?
2. Чем обусловлена полосатая структура молекулярного спектра?
3. В чем отличие электронных переходов от колебательных и вращательных?
4. Математическое выражение основного закона светопоглощения.
5. Физический смысл молярного коэффициента поглощения.
6. Основные параметры спектральной полосы поглощения.
7. Выбор оптимальных условий проведения анализа методом спектрофотометрии.
8. Принципиальные схемы фотоколориметра и спектрофотометра, их основные узлы.
9. Диспергирующие устройства в фотометрии и спектрофотометрии.
10. Источники и приемники излучения.
11. Основы дифференциальной фотометрии.

3.3. Инфракрасная (колебательная) спектроскопия

Молекулярный абсорбционный анализ в инфракрасной (ИК) области спектра принципиально ничем не отличается от анализа в ультрафиолетовой и видимой областях. В основе его лежит взаимодействие вещества и электромагнитного излучения больших длин волн (малых энергий). Такое излучение недостаточно для инициирования электронных переходов из основного в возбужденное состояние. Оно сообщает молекуле энергию, достаточную только для переходов между вращательными и колебательными уровнями основного состояния (рисунок 3.3.1).

Чисто колебательный переход происходит при неизменном электронном состоянии. Каждому колебательному уровню (V_n) отвечает система вращательных уровней, которые могут быть охарактеризованы вращательным квантовым числом (j_n), принимающим значения 0, 1, 2, 3,...

Ближняя ИК-область лежит в диапазоне длин волн от 780 до 1200 нм. Энергия квантов этой области электромагнитного спектра соизмерима

с энергией теплового движения. Поэтому при обычных температурах большинство молекул находится в основном состоянии, а колебательные уровни заселены лишь частично. Переходы в этих условиях характеризуются чисто вращательными спектрами, линии которых проявляются в далекой ИК-области и области микроволн. Колебательные переходы обусловлены квантованием колебательного движения атомных ядер.

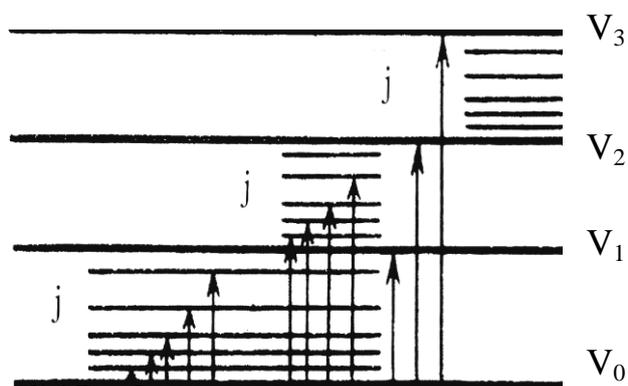


Рисунок 3.3.1 – Схематическое представление колебательных и вращательных переходов основного состояния электронов

При математическом описании колебательных движений в качестве простейшей модели рассматривают двухатомную молекулу, представляя ее как систему двух взаимодействующих точечных масс m_1 и m_2 с расстоянием между ними r_0 . Колебательное движение ядер при этом принимается *гармоническим*. Применение квантовой теории к такой системе дает выражение энергии колебательного движения

$$E = (V + \frac{1}{2})h\nu_0$$

где V – колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, 4,...; ν_0 – гармоническая колебательная постоянная молекулы (гармоническая частота); h – постоянная Планка.

При всех переходах в гармонической системе, разрешенных правилами отбора ($\Delta V = \pm 1$), будут поглощаться или излучаться кванты энергии только с частотой ν_0 , поэтому в спектре будет наблюдаться только одна полоса. Частота, характеризующая эту полосу, может быть вычислена по уравнению

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}},$$

где M – приведенная масса, определяемая как

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где m_1 и m_2 – массы ядер атомов, входящих в состав молекулы; K – силовая постоянная, характеризующая прочность связи в молекуле.

Однако, в отличие от модельных систем, у реальных молекул колебания *ангармоничны*. А для ангармоничного осциллятора (колеблющейся системы) разрешенными являются переходы между любыми уровнями. Поэтому частота перехода не остается постоянной, так как возможны переходы с $\Delta V = 2, 3, \dots$. В результате в спектре наблюдается не одна, а набор полос разной интенсивности, отвечающих этим переходам.

Самой интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе из основного состояния (V_0) на ближайший колебательный уровень (V_1) (рисунок 3.3.1). Этой полосе отвечает основная, *фундаментальная частота*. Менее интенсивные полосы дают *обертоны*, то есть частоты, характеризующие переходы с основного уровня (V_0) на более высокие колебательные подуровни данного уровня ($V = 2, 3, \dots$).

Следует отметить, что колебательные ИК-спектры имеются не у всех молекул, а только у тех, которые обладают дипольным моментом, например HCl, HBr и т. д., но не у H_2 , O_2 , N_2 и др.

Многоатомные молекулы в колебательной спектроскопии рассматривают как системы взаимно связанных точечных масс, в которых одновременно происходят колебания всех атомов. Число колебательных степеней свободы (n) у нелинейной молекулы, состоящей из N атомов, равно $n = 3N - 6$, у линейной молекулы $n = 3N - 5$. Сложную картину колебаний в многоатомных молекулах представляют через систему так называемых нормальных колебаний. Колебания называются *нормальными*, если центр тяжести молекулы не смещается, то есть молекула не испытывает поступательного движения. Частоты нормальных колебаний определяют положение полос в ИК-спектре, а амплитуда колебаний – интенсивность этих полос.

Нормальные колебания связанных атомов подразделяются на два основных вида: *валентные* и *невалентные*, или *деформационные*. Если при колебании происходит, главным образом, изменение длин связей, а углы между ними меняются незначительно, то колебания называют валентными и обозначают буквой « ν ». При классификации валентных колебаний различают *симметричные* (равновеликое изменение длин связей) и *асимметричные* (разновеликое изменение длин связей). При деформационных колебаниях имеет место изменение углов между связями и незначительное изменение их длин. Деформационные колебания возникают при меньших затратах энергии, проявляются в более длинноволновой области и обозна-

чаются буквой « δ ».

На рисунке 3.3.2 представлены формы нормальных колебаний молекулы SO_2 . Так как SO_2 является нелинейной трехатомной молекулой, то число колебательных степеней свободы, равное числу нормальных колебаний, будет

$$3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3.$$

Стрелки показывают смещение ядер из равновесного положения. Из рисунков 3.3.2 а и б видно, что в результате колебаний происходит изменение длины валентных связей $\text{S} - \text{O}$ при практически постоянной величине угла OSO . Это валентные колебания ν_1 и ν_2 . На рисунке 3.3.2 в деформационное колебание атомов вызывает изменение угла OSO , но длины связей при этом остаются без изменения.

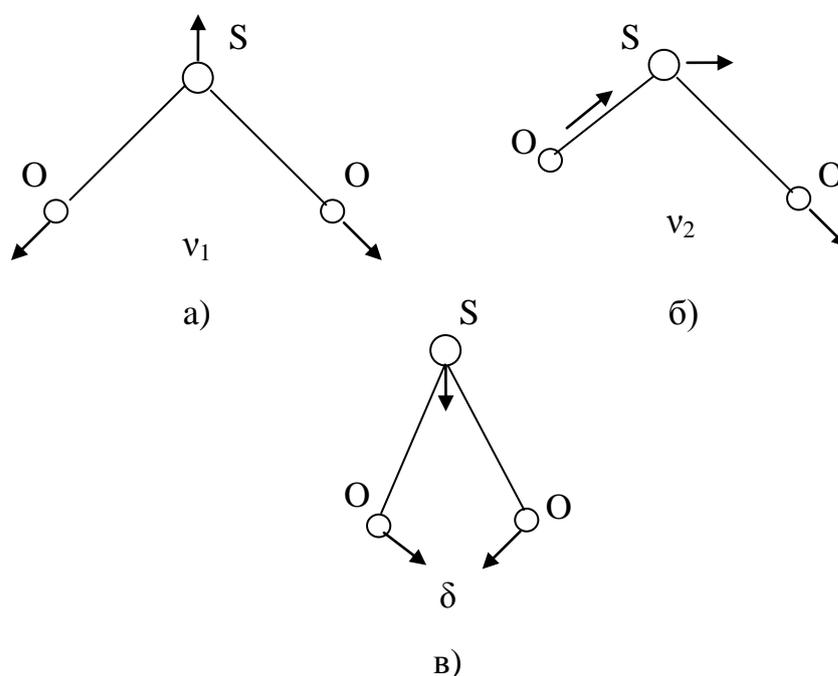


Рисунок 3.3.2 – Формы нормальных колебаний молекулы SO_2 :
 ν_1 - симметричное валентное колебание с частотой 1151 см^{-1} ;
 ν_2 - асимметричное валентное колебание с частотой 1361 см^{-1} ;
 δ - деформационное колебание с частотой 519 см^{-1}

Указанным в подрисуночной подписи колебаниями молекулы SO_2 ($519, 1151, 1361 \text{ см}^{-1}$) отвечают фундаментальные полосы. Однако в спектрах часто наблюдаются обертоны и полосы, представляющие комбинацию фундаментальных частот. Поэтому в экспериментальном ИК-спектре SO_2 наблюдается не 3, как можно предположить в соответствии с рисунком, а семь полос, значения частот которых приведены в таблице 3.3.1.

Появление четырех дополнительных полос объясняется следующим образом. Разностная полоса 606 см^{-1} отвечает переходу из состояния, в ко-

тором возбуждено нормальное колебание δ , в состоянии с возбуждением колебания ν_1 . Полосы при $\nu = 1871$ и 2499 см^{-1} , именуемые комбинированными, или составными, получаются в результате одновременного возбуждения колебаний $\delta + \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_2$. Полоса, отвечающая 2305 см^{-1} , является обертоном полосы ν_1 .

Таблица 3.3.1

Инфракрасный спектр молекулы SO_2

Частота колебаний $\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение частот колебаний
519	δ – деформационное
606	$\nu_1 - \delta$ – разностное (комбинированное)
1151	ν_1 – симметричное валентное
1361	ν_2 – асимметричное валентное
1871	$\delta + \nu_2$ – комбинированное
2305	$2\nu_1$ – обертон полосы
2499	$\nu_1 + \nu_2$ – комбинированное

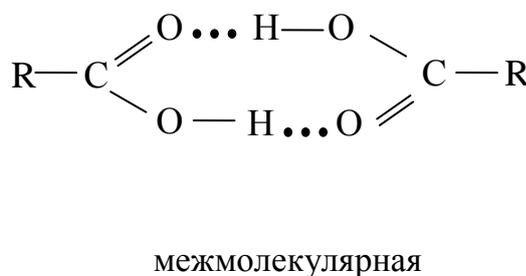
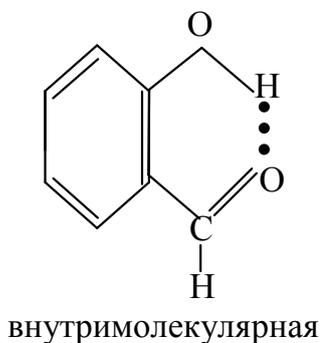
Приведенный пример показывает, что даже в случае трехатомных систем молекулярные ИК-спектры имеют намного более сложную полосатую структуру, чем электронные спектры поглощения в УФ- и видимой областях. Это требует особенно внимательного анализа набора наблюдаемых полос при расшифровке спектра. Однако, несмотря на сложную структуру, инфракрасные спектры весьма характерны, за что их называют "*отпечатками пальцев*", подчеркивая индивидуальную неповторимость колебательного спектра вещества. Благодаря этому ИК-спектроскопия является полным и однозначным источником информации о составе и структуре вещества в любом агрегатном состоянии.

При проведении качественного анализа чистые вещества идентифицируют путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества со спектром эталона. Если о строении вещества ничего не известно, то в его спектре выделяются наиболее интенсивные полосы поглощения и сопоставляют их частоты с частотами, являющимися характеристическими для тех или иных функциональных групп, по данным справочных таблиц или атласов.

Характеристические полосы проявляются в области спектра, характерной для данной функциональной группы. Можно сказать, что различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одинаковую атомную группировку, будут давать в ИК-спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты. Так, в непредельных углеводородах группы $=C-H$ и $\equiv C-H$ могут быть идентифицированы по частотам $3100 - 3000 \text{ см}^{-1}$ и $3340 - 3280 \text{ см}^{-1}$, а карбонильная группа ($=C=O$) - по поглощению в области $1800 - 1540 \text{ см}^{-1}$.

Однако каждый класс карбонильных соединений дает полосы поглощения в своём, более узком интервале частот. Например, карбонильные группы сложных эфиров насыщенных кислот характеризуются полосами поглощения $1750-1735 \text{ см}^{-1}$, ароматических эфиров - $1730-1715 \text{ см}^{-1}$, а альдегидов жирных кислот - ($1740-1720 \text{ см}^{-1}$). Важный класс соединений - аминокислоты, дают полосы поглощения, характерные для обеих функциональных групп: $=C=O$ - в области $1600-1560 \text{ см}^{-1}$, NH_2 - в области $3130-3030 \text{ см}^{-1}$.

Существенное влияние на положение и форму полосы поглощения оказывает наличие водородной связи. Это особенно сказывается на колебаниях OH -группы, которая легко образует водородные связи с карбонильной, нитро- и некоторыми другими группами. Водородная связь может быть как внутримолекулярной, так и межмолекулярной:



В обоих случаях полоса колебаний OH -группы, связанной водородной связью, шире и сдвинута в область более длинных волн по сравнению с полосой колебания «свободной» OH -группы.

Характеристические частоты дают возможность по спектру установить наличие определенных групп атомов, характер связей и тем самым позволяют судить о качественном составе и строении вещества, что и используется в практической спектроскопии.

Количественные определения основаны на измерении интенсивности поглощения в зависимости от концентрации вещества в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера (см. разд. 3.2.1). Концентрацию поглощающих ИК-излучение компонентов можно найти методом градуировочного

графика, который строят по какой-либо характеристической полосе, или методом внутреннего стандарта. Используя эталоны с известным содержанием определяемого вещества, можно установить его содержание в анализируемой пробе. Однако в силу ряда причин ИК-спектры в количественном анализе используют гораздо реже, чем спектры в видимой и ультрафиолетовой областях.

Исследование вещества методом ИК-спектроскопии включают три этапа: приготовление образца, регистрация спектра и его расшифровку. В качестве растворителей чаще всего используют четыреххлористый углерод, сероуглерод. Многие вещества, не растворяющиеся в этих растворителях, фотометрируют в твердом виде: в виде суспензий в вазелиновом масле; тонких пленок, образующихся после испарения растворителей; прессованных таблеток с бромидом калия и др.

3.3.2. Приборы, используемые в ИК-спектроскопии

Запись колебательных спектров производят с помощью инфракрасных спектрофотометров, снабженных ЭВМ, и имеющих существенные конструкционные отличия от спектрофотометров, предназначенных для работы в УФ- и видимой областях. Наиболее распространенными источниками инфракрасного излучения являются: штифт Глобара – стержень, спрессованный из порошкообразного SiC и штифт Нернста – стержень из смеси оксидов церия, циркония, иттрия и других металлов, которые при пропускании через них электрического тока нагреваются до температуры выше 1500 °С и дают ИК-излучение. В ближней ИК-области используют вольфрамовые лампы накаливания.

Разложение излучения в спектр и выделение необходимых частот в ИК-спектрофотометрах осуществляется монохроматорами, имеющими в качестве диспергирующего устройства призмы или дифракционные решетки. Стекло и кварц поглощают в ИК-области, поэтому для изготовления призм, кювет и других частей оптической системы ИК-спектрофотометров используют монокристаллы фторидов лития и кальция, хлорида натрия, бромида калия, иодида цезия и другие материалы. В качестве фотоприемников – детекторов служат терморезисторы, термоэлементы (термопары), балометры, превращающие тепловую энергию в электрическую.

Принцип действия терморезистора основан на изменении электропроводности термочувствительного элемента (зачерненная платиновая, сурьмяная или другая тонкая металлическая пластинка), включенного в измерительную мостиковую схему. Инфракрасное излучение вызывает нагревание термочувствительного элемента и разбалансировку моста, пропорциональную интенсивности падающего излучения. В термоэлементах используется термоЭДС, возникающая при изменении температуры спа

между металлами или сплавами (медь – константан, серебро – висмут и др.) под действием инфракрасного излучения.

На рисунке 3.3.3 приведена принципиальная схема однолучевого ИК-спектрофотометра. Излучение от источника 1, отразившись от зеркала осветителя 2, проходит через кювету 3 с исследуемым веществом и направляется на входную щель монохроматора 4. После отражения от дифракционной решетки монохроматора развернутый в спектр, световой поток через выходную щель последовательно, сканируясь по длинам волн посредством конденсора 5, попадает в приемник излучения 6, который преобразует принятый оптический сигнал в электрический и посылает его в усилитель 7 и измерительный прибор 8.

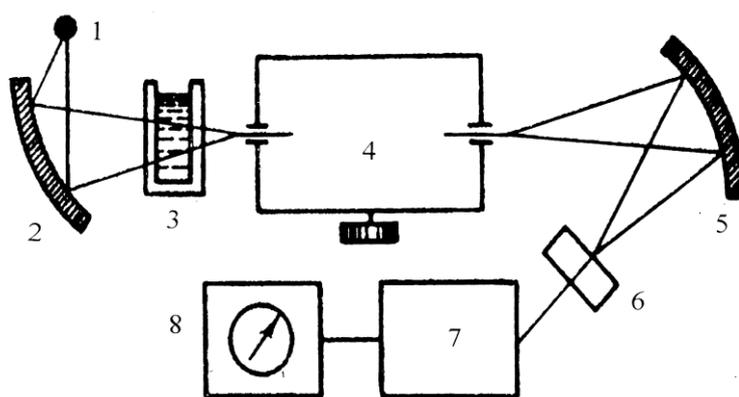


Рисунок 3.3.3 – Схематическое изображение оптической системы однолучевого ИК-спектрофотометра

Большинство современных ИК-спектрофотометров являются двухлучевыми. В двухлучевом ИК-спектрофотометре предусмотрено дополнительное устройство (синхронный детектор, усилитель мощности и преобразователь), позволяющее с помощью перемещаемого фотометрического клина уравнивать световые потоки, идущие через кюветы с исследуемым веществом и образцом сравнения, и автоматизировать запись спектра. Полученный спектр представляет собой зависимость поглощения (в единицах) или пропускания (%) от частоты (см^{-1}).

Метод ИК-спектроскопии эффективно используется в металлургической, электронной, химической и других отраслях промышленности, в медицине, биологии и т.д. Большое значение имеет в аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем.

Метод удобен для изучения жирно-кислотного состава молока и молочных продуктов, контроля этих продуктов на содержание пестицидов и гербицидов, при определении качества жиров животного и растительного происхождения, подвергающихся гидролизу и окислительной порче в процессе хранения и др.

Контрольные вопросы

1. Природа молекулярных колебательных спектров.
2. Нормальные колебания, их классификация и происхождение.
3. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам.
4. Источники и приемники инфракрасного излучения.
5. Материалы для диспергирующих устройств и кювет в методе ИК-спектроскопии.
6. На чем основана расшифровка колебательных спектров?
7. Принципиальная схема ИК-спектрометра. Основные узлы и их назначение.

3.4. Практические работы по спектрофотометрии

3.4.1. Двухлучевой фотоэлектрический колориметр ФЭК -56М

На рисунке 3.4.1 приведена принципиальная оптическая схема двухлучевого фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М. Световой поток от источника излучения *1* через светофильтр *2* попадает на призму *3*, которая делит его на два пучка: левый и правый. Пройдя фокусирующие линзы *4* и отразившись от зеркал *5*, пучки становятся параллельными. Далее параллельные пучки попадают в кюветное отделение и, пройдя через кюветы *6*, с помощью системы линз направляются на фотоэлементы *9*, а затем через усилитель фототока на микроамперметр *10*. Фотоэлементы соединены между собой по дифференциальной схеме, при которой равенству фототоков от двух пучков соответствует нулевое положение стрелки микроамперметра.

Интенсивность обоих световых потоков, падающих на фотоэлементы, может меняться с помощью раздвижных диафрагм *7* и *11* при вращении связанных с ними барабанов *8* и *12*. Последние снабжены шкалами, оцифрованными, в единицах оптической плотности и пропускания (в процентах).

Кюветное отделение содержит два кюветодержателя: левый стационарный с одним гнездом и правый подвижный с двумя гнездами для кювет. В правый световой пучок может последовательно включаться одна или другая кювета правого кюветодержателя (с анализируемым раствором или раствором сравнения). Переключение кювет в правом световом пучке производится поворотом рукоятки *4* (рисунок 3.4.3), соединенной с правым кюветодержателем, до упора. Барабан правого светового пучка (*8*) является измерительным, левого (*11*) – компенсационным.

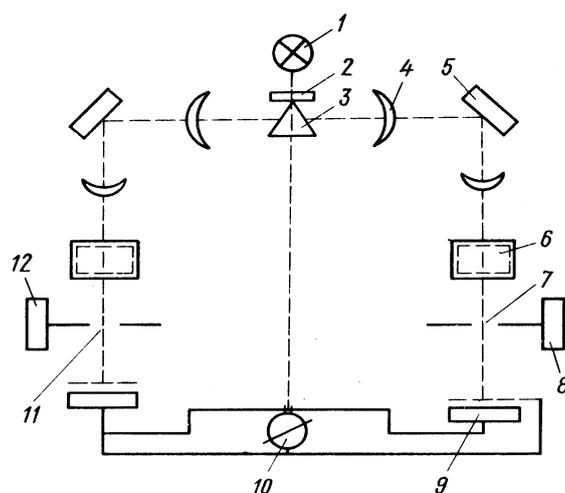


Рисунок 3.4.1 – Оптическая схема двухлучевого фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М

В качестве источников света применяются: лампа накаливания и ртутно-кварцевая лампа, позволяющие проводить измерение в диапазоне длин волн от 315 до 613 нм. Приемниками световой энергии в приборе служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента.

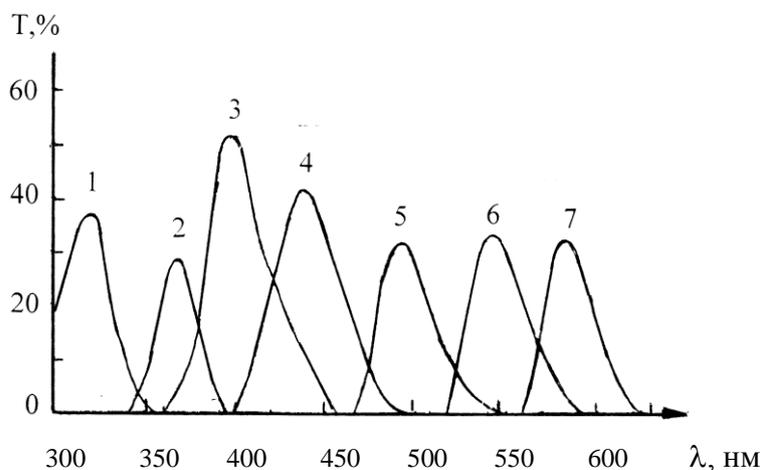


Рисунок 3.4.2 – Кривые светопропускания набора светофильтров для фотоколориметра ФЭК-56М

В фотоколориметре ФЭК-56М для характеристики поглощающей способности растворов используют полихроматический свет, то есть пучок света, характеризующийся определенным интервалом длин волн ($\Delta\lambda \approx 30$ нм). Выделяют такие пучки с помощью набора светофильтров, в качестве которых применяют цветные стекла.

Каждый из светофильтров (рисунок 3.4.2) имеет собственную спек-

тральную кривую, характеризующуюся максимумом *пропускания* в определенной области шкалы длин волн. Светофильтр подбирается таким образом, чтобы его максимум пропускания отвечал максимуму поглощения анализируемого раствора. Это обеспечивает максимальную чувствительность определения.

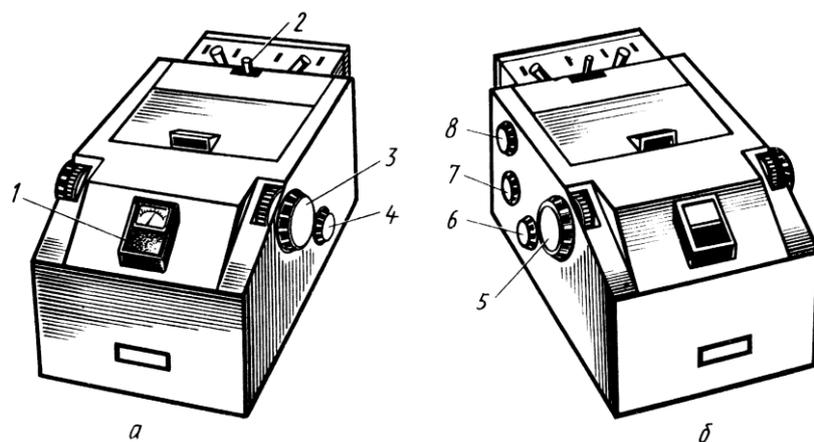


Рисунок 3.4.3 – Общий вид фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М:
а) – правая, б) – левая панели корпуса прибора

Внешний вид фотоколориметра ФЭК-56М показан на рисунке 3.4.3. На передней панели прибора расположены: микроамперметр 1, крышка кюветного отделения, рукоятка шторки перекрывающей световые пучки 2, оцифрованные шкалы измерительного 3 (правого) и компенсационного 5 (левого) барабанов. На правой панели корпуса прибора расположена рукоятка (4) переключения кювет в правый световой пучок. На левой панели находятся компенсационный барабан (5), рукоятка включения светофильтров (8), рукоятка (7), устанавливающая стрелку микроамперметра (1) на нуль, и рукоятка чувствительности (6).

Порядок работы на фотоколориметре ФЭК-56М

1. После включения прибора в сеть установить «Электрический нуль» (рисунок 3.4.3). Для этого при закрытых шторке (2) и крышке кюветного отделения с помощью рукоятки (7) «Нуль» (на левой стороне корпуса фотоколориметра) установить стрелку микроамперметра (1) на «0».

2. Открыть крышку кюветного отделения. В левый световой пучок поместить кювету с дистиллированной водой. Эта кювета устанавливается в левый стационарный кюветодержатель и остается до конца работы при всех видах измерений.

Внимание! Кюветы перед использованием должны быть тща-

тельно вымыты, сполоснуты дистиллированной водой и высушены снаружи фильтровальной бумагой. Держать кювету следует пальцами за ребра. Заполняется кювета так, чтобы нижний край мениска был не ниже риски на маркированной грани. Именно через эту и противоположную грани должен проходить световой луч после установки ее в кюветодержатель.

3. В правый подвижный кюветодержатель помещаются две кюветы, одна из которых содержит исследуемый раствор, а другая – раствор сравнения. В качестве раствора сравнения может быть использована дистиллированная вода или стандартный раствор с минимальной оптической плотностью.

4. Поворотом рукоятки (8) на левой стороне корпуса фотоколориметра включается нужный светофильтр.

5. Оба барабана 3 и 5 устанавливают на нуль по красной шкале – шкале оптической плотности.

6. В правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Поворотом рукоятки 2 влево открывают шторку кюветного отделения. При этом стрелка микроамперметра отклоняется влево. Вращением *левого* барабана (5) стрелку микроамперметра возвращают в нулевое положение.

7. С помощью ручки перемещения каретки (4) подвижного кюветодержателя в правый световой пучок вводится кювета с раствором сравнения – стрелка микроамперметра отклоняется вправо. Теперь вращением *правого измерительного барабана* (3) стрелка микроамперметра возвращается в положение «0». Шторка кюветного отделения закрывается, поворотом рукоятки 2 вправо.

8. *Величина относительной оптической плотности считывается по красной шкале правого измерительного барабана (3).*

Для исключения случайных ошибок измерения рекомендуется повторить 2–3 раза по п.п. 5–8.

3.4.2. Однолучевой фотоэлектрический фотометр КФК-3

Спектральный диапазон работы фотометра КФК-3 также как у фотоколориметра ФЭК-56М лежит в области 315-990 нм. Но, в отличие от последнего, у фотометра КФК-3 в качестве диспергирующего элемента применена дифракционная решетка с 1200 штрихами на 1 мм. Это позволяет сузить спектральный интервал светового пучка до $\Delta\lambda \leq 7$ нм, то есть повысить степень его монохроматичности.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового по-

тока I_0 , прошедшего через растворитель или раствор сравнения, по отношению к которому производится измерение светового потока I , прошедшего через анализируемый раствор. Световые потоки I_0 и I фотоприемником преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ фотометра и высвечиваются на цифровом табло в виде оптической плотности, коэффициента пропускания, скорости изменения оптической плотности, концентрации.

На рисунке 3.4.4 приведен общий вид фотометра КФК-3, который выполнен в виде одного блока. Кюветное отделение закрывается крышкой 4 (при открытой крышке шторка перекрывает световой пучок). Ручка 2 служит для поворота дифракционной решетки и установки нужной длины волны в (нм) на шкале длин волн. Рукоятка 3 подвижной каретки кюветодержателя с двумя гнездами для кювет, служит для ввода в световой пучок последовательно одной или другой кюветы. Ввод осуществляется поворотом рукоятки до упора влево или вправо. Кювета с анализируемым раствором помещается в ближнее гнездо кюветодержателя и вводится в световой пучок при закрытой крышке кюветного отделения поворотом рукоятки 3 вправо.

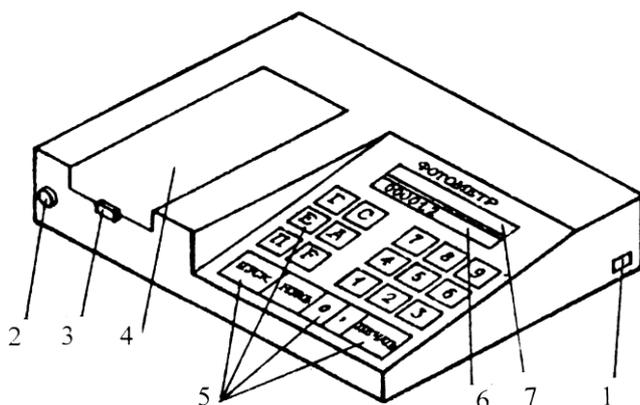


Рисунок 3.4.4 – Общий вид фотоэлектрического фотометра КФК-3:
 1 – выключатель сетевого напряжения (тумблер); 2 – ручка установки длины волны; 3 – рукоятка установки кювет; 4 – кюветное отделение; 5 – клавиши; 6 – нижнее табло; 7 – верхнее табло

Клавиатура микропроцессорной системы (5), цифровые табло длин волн и результатов измерений оптической плотности (6, 7) выходят на переднюю панель фотометра.

Как следует из оптической схемы, приведенной на рисунке 3.4.5, поток света от источника излучения I (галогенная лампа накаливания), пройдя фокусирующую линзу 8, падает на вогнутую дифракционную решетку 2, соединенную с поворотным устройством, преобразующим угол поворота решетки пропорционально длине волны излучения. Диспергиро-

ванное излучение фокусируется вогнутым зеркалом 3 на зеркало 4, направляющим его на щель диафрагмы 5, которая позволяет выделить свет любой длины волны.

Далее монохроматизированный пучок пройдя систему фокусирующих линз 6, направляется в кюветное отделение 7. На выходе из кюветного отделения световой поток попадает на фотоприемник (фотодиод) – 9.

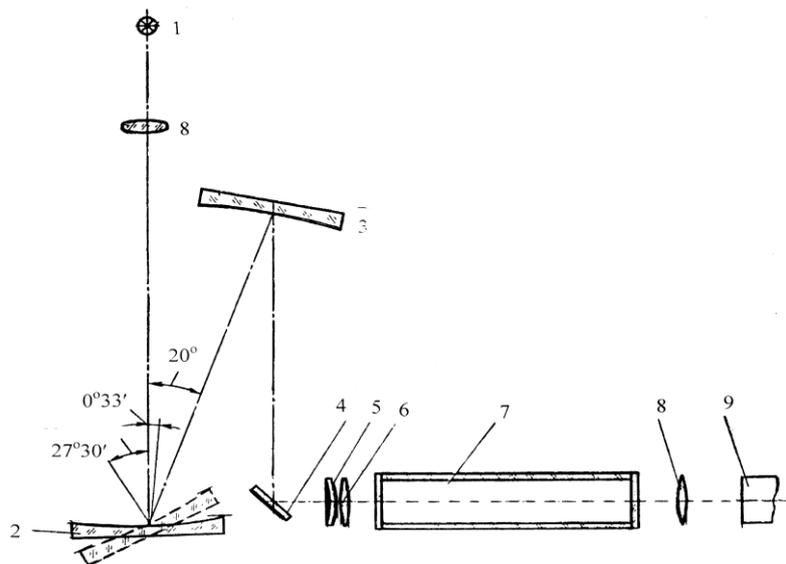


Рисунок 3.4.5 – Принципиальная оптическая схема однолучевого фотоэлектрического фотометра КФК-3

Подготовка и порядок работы на фотометре КФК

Прибор включить в сеть не менее чем за 30 минут до проведения измерений.

Подготовка фотометра к работе заключается в следующем.

1. *Установка необходимой длины волны излучения* – производится медленным вращением ручки (2) на передней панели прибора. При этом на верхнем цифровом табло (7) высвечивается значение установленной длины волны.

2. *При открытой крышке кюветного отделения* нажать на клавишу «ноль» на клавиатуре микропроцессорной системы. На нижнем цифровом табло (6) справа от мигающей запятой появится постоянное число, а слева символ «0». Значение числа должно быть не менее 0,005 и не более 0,200.

3. В дальнейшем гнездо кюветодержателя установить кювету с дистиллированной водой. Рукоятку (3) перевести до упора влево. При такой позиции рукоятки в световой пучок вводится кювета с раствором сравнения.

Внимание! Кюветы перед использованием должны быть тщательно вымыты, сполоснуты дистиллированной водой и высушены снаружи фильтровальной бумагой. Держать кювету следует пальцами за ребра. Заполняется кювета так, чтобы нижний край мениска был не ниже риски на маркированной грани. Именно через эту и противоположную грани должен проходить световой луч после установки ее в кюветодержатель.

4. Опустить крышку кюветного отделения и нажать на клавишу «Г». При этом на табло (б) слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Когда справа на табло установится некоторое постоянное число, нажать на клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится символ «Е», а справа – число $0,000 \pm 0,002$, означающее, что начальный отсчет оптической плотности на фотометре установлен правильно. Если отклонение отсчета от 0,000 превышает 0,002, повторить операции по пунктам 2 и 4.

5. Поворотом рукоятки (3) до упора вправо ввести в световой поток кювету с анализируемым раствором и считать значение оптической плотности на табло справа от символа «Е».

6. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «нуль». Показание на табло должно при этом вернуться к значению, лежащему в пределах, указанных в пункте 2.

Лабораторная работа № 12 Фотометрическое определение массы Fe^{3+}

Ион Fe^{3+} в гидратированном состоянии имеет бледно желтую окраску и малый коэффициент молярного поглощения. Это обстоятельство не позволяет определять малые количества Fe^{3+} и снижает точность анализа при его повышенном содержании. Поэтому для фотометрического определения Fe^{3+} часто используют его комплекс с SCN^- -ионом, имеющий интенсивный вишнево-красный цвет, который образуется по реакции:



Указанная реакция обратима и при выполнении работы требует соблюдения следующих условий:

- реакцию проводят в азотно-кислой среде;
- все реактивы приливают в строго определенных количествах и последовательности в соответствии с методическими указаниями.

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Фотоэлектрический колориметр ФЭК-56М

Кварцевые кюветы — 3 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 мл — 6 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10 мл — 2 шт.

Азотная кислота — 4 н раствор

Роданид аммония (NH_4SCN) — 10% раствор

Стандартный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с титром $T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,2 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$

Фильтровальная бумага

Выполнение работы

1. *Выбор светофильтра.* Для достижения наименьшей погрешности анализа следует выбрать светофильтр (участок спектра) при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности (рабочая табл. 3.4.1). Для этого необходимо приготовить два раствора с различной концентрацией железа и измерить оптическую плотность более концентрированного раствора относительно менее концентрированного. В качестве таких растворов следует взять растворы № 1 и № 5 из серии стандартных растворов, указанных в таблице 3.4.2. Растворы готовят в соответствии с описанием, данным в п.п. 2.1., 2.2. параграфа 2: «Приготовление растворов» и «Заполнение и установка кювет».

Рабочая таблица 3.4.1

Номер светофильтра и его цвет	Длина волны, λ , нм	Относительная оптическая плотность раствора № 5			
		1 изм.	2 изм.	3 изм.	Среднее значение
3 – синий	400				
4 – фиолетовый	440				
5 – зеленый	490				
6 – светло-зеленый	540				
7 – желтый	580				

Перед проведением измерений внимательно изучить содержание раздела «Двухлучевой фотоэлектрический колориметр ФЭК-56М» на стр. 144. Кювета с раствором №1 устанавливается в левое гнездо правого подвижного кюветодержателя, а с раствором № 5 – в правое гнездо этого же кюветодержателя. В левый стационарный кюветодержатель помещается кювета с дистиллированной водой. Измерения проводятся отдельно для каждого из светофильтров, указанных в таблице 3.4.1. Полученные значения относительной оптической плотности раствора № 5 (по отношению к раствору № 1) заносятся в рабочий журнал также в соответствии с таблицей 3.4.1. Для всей последующей работы выбирается тот светофильтр, которому соответствует наибольшее значение относительной оптической плотности.

2. *Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика готовят 5 стандартных растворов и последовательно, начиная с раствора №1, измеряют их оптическую плотность относительно дистиллированной воды (кювету с водой помещают в левое гнездо правого кюветодержателя).

2.1. Приготовление серии стандартных растворов.

В чистые мерные колбы вместимостью 100 мл внести из бюретки указанные в рабочей табл. 1-3 объемы исходного раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, которые соответствуют номерам приготавливаемых стандартных растворов.

Рабочая таблица 3.4.2.

Номер стандарт раствора	Объем исходн. стандартного раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $V_{\text{ст.р.}}$, мл	Масса*) железа в колбе, $m_{\text{Fe}^{3+}}$, мг	Оптическая плотность, A			
			1-е изм.	2-е изм.	3-е изм.	Средн. знач.
1	6					
2	9					
3	12					
4	15					
5	18					
Задача	–					

*) $m_{\text{Fe}^{3+}} = V_{\text{ст.р.}} \cdot T_{\text{Fe}^{3+}}$ (мг)

После этого, во все колбы последовательно добавить по 5 мл 4 н раствора азотной кислоты, по 5 мл 10 % раствора роданида аммония и дистиллированной воды до метки. Колбы закрыть пробками и тщательно перемешать.

2.2. Заполнение и установка кювет.

Перед заполнением кювета должна быть вымыта, протерта фильтровальной бумагой без ворса и сполоснута дистиллированной водой. Рабочая кювета, кроме того, дважды споласкивается исследуемым раствором. Кювета заполняется так, чтобы уровень жидкости в ней находился выше риски на маркированной грани. Жидкость, попавшая на наружную поверхность кюветы, снимается фильтровальной бумагой. В кюветодержателях все кюветы закрепляются на одной линии. Световой луч должен проходить через их маркированные грани. Брать кюветы следует за ребра.

2.3. Проведение измерений.

При измерении оптической плотности стандартных растворов две кюветы из трех заполняются дистиллированной водой. Третья кювета заполняется приготовленным стандартным раствором и помещается в правое гнездо правого подвижного кюветодержателя. Измерения проводят в соответствии с содержанием раздела «Порядок работы на фотоколориметре ФЭК-56М» на стр. 144. Результаты заносятся в рабочий журнал в виде табл. 3.4.2. По данным таблицы на миллиметровой бумаге строится прямолинейный градуировочный график в координатах: $m(\text{Fe}^{3+})$ – A (оптическая плотность) – рисунок 3.4.6.

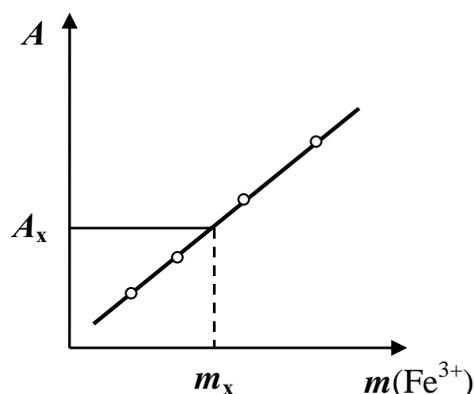


Рисунок 3.4.6 – Градуировочный график для определения массы Fe^{3+}

Определение массы железа в задаче.

Задачу, содержащую $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ получают в чистую мерную колбу, вместимостью 100 мл, маркированную «задача», в которую добавляют остальные реактивы в количествах, указанных в п. 2.1., доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Измерив его оптическую плотность (A_x), по градуировочному графику находят соответствующее

значение массы железа (m_x) – рисунок 3.4.6. Результаты заносят в рабочий журнал.

По окончании работы привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Лабораторная работа № 13 Определение массы P_2O_5 методами прямой и дифференциальной спектрофотометрии

Наиболее распространенным методом обработки экспериментальных данных в фотометрическом анализе является метод градуировочного графика. Для его построения измеряют значения оптической плотности A ряда растворов с известной концентрацией определяемого вещества C , моль·л⁻¹. Как правило такая зависимость представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Примером градуировочного графика для обычной фотометрии является линия 1 на рисунке 3.4.7.

Недостатком обычной фотометрии является сравнительно узкий рабочий диапазон концентраций. Это определяется тем, что с достаточной степенью точности можно измерить значения оптической плотности только в интервале от 0,1 до 1. Данный недостаток можно не только преодолеть при использовании метода дифференциальной фотометрии, но и повысить точность определения.

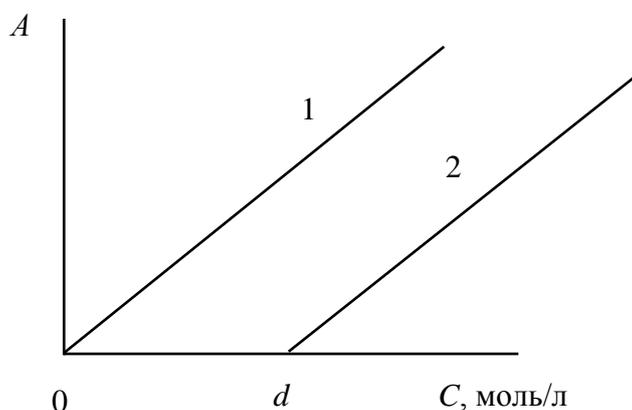


Рисунок 3.4.7 – Градуировочные графики:
1 – в обычной и 2 – в дифференциальной фотометрии

В отличие от обычной, в дифференциальной фотометрии в качестве раствора сравнения используют не растворитель, а раствор определяемого вещества с известной концентрацией. В этом случае калибровочный график не проходит через начало координат (прямая 2 на рисунке 3.4.7), но прямые 1 и 2 параллельны между собой. Значение концентрации в точке d

соответствует концентрации вещества в растворе сравнения ($C_{\text{ср}}$). Оптическая плотность раствора, измеренная относительно раствора сравнения, носит название относительной оптической плотности.

В методе дифференциальной фотометрии действительное значение оптической плотности A_x уменьшается на величину оптической плотности раствора сравнения $A_{\text{ср}}$. Если обозначить значение относительной оптической плотности через A'_x , то

$$A'_x = A_x - A_{\text{ср}}. \quad (3.4.1)$$

Это обстоятельство и позволяет расширить диапазон концентраций при определении.

Между значениями концентраций имеет место подобное соотношение

$$C'_x = C_x - C_{\text{ср}},$$

где C'_x – концентрация определяемого вещества, соответствующая значению относительной оптической плотности; C_x – истинная концентрация определяемого вещества; $C_{\text{ср}}$ – концентрация вещества в растворе сравнения.

Очевидно, что

$$C_x = C'_x + C_{\text{ср}}. \quad (3.4.2)$$

Если предварительная проверка показала, что в интересующем интервале концентраций градуировочные прямые (рисунок 3.4.7), соответствующие истинным (1) и относительным (2) значениям оптических плотностей, параллельны, то для определения методом дифференциальной фотометрии можно пользоваться калибровочным графиком, полученным для обычной фотометрии.

С учетом изложенного, определения дифференциальным методом можно провести следующим образом. На основе экспериментальных данных построить калибровочный график для обычного фотометрического метода, который будет представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат. Максимальное значение оптической плотности у раствора с наибольшей концентрацией будет, например, равно 1,0. При измерении оптической плотности в анализируемом растворе окажется, что ее значение, например, равно 1,5, что выходит за пределы калибровочного графика. Значит корректное определение концентрации в этом растворе обычным методом невозможно.

Тогда в качестве раствора сравнения можно взять раствор с оптической плотностью 1,0. В этом случае, с уравнением (1), относительная оп-

тическая плотность будет равна

$$1,5 - 1 = 0,5.$$

По калибровочному графику найти значение C'_x , соответствующее значению $A = 0,5$. Для вычисления истинного значения C_x значения C'_x и значение C_{cp} (1 – 2) суммируются.

В данной работе возможности фотометрических определений обоими методами иллюстрируется на примере определения P_2O_5 посредством измерения интенсивности окраски фосфорванадомолибденового комплекса. Состав комплекса можно выразить формулой



Образование комплекса происходит в сильноокислой среде, которую создают с помощью $1 \div 1,5$ н раствора азотной кислоты. Для полного протекания процесса комплексообразования и достижения устойчивой окраски необходимо раствор после прибавления реактивов выдержать в течение 30 минут.

Работа состоит из следующих этапов:

- 1 – приготовление серии стандартных растворов, содержащих $0,5 \div 2,5$ мг P_2O_5 в 50 мл раствора;
- 2 – выбор оптимальной длины волны для измерения оптической плотности желтого раствора фосфорванадомолибденового комплекса;
- 3 – построение градуировочного графика;
- 4 – измерение оптической плотности анализируемых растворов (задачи) и определение в них содержания P_2O_5 .

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Фотоэлектрический фотометр КФК-3.

Кюветы $l = 3$ см – 2 шт.

Стандартный раствор дигидрофосфата калия (KH_2PO_4), 1 мл которого содержит 0,2 мг P_2O_5 . ($T_{P_2O_5} = 0,2$ мг·мл⁻¹).

Реактив для определения P_2O_5 , – представляет собой смесь растворов азотной кислоты, ванадата и молибдата аммония.

Мерные колбы на 50 мл маркированные метками 1, 2, 3, 4, 5 и задача – 7 шт.

Мерный цилиндр объемом 15 мл.

Фильтровальная бумага.

Выполнение работы

1. *Приготовление серии стандартных растворов.* В пять мерных колб на 50 мл, пронумерованных 1, 2, 3, 4, 5 внести из бюретки, соответственно 2,5; 5; 7,5; 10 и 12,5 мл исходного стандартного раствора. Затем во все колбы прибавить по 15 мл раствора реактива для определения P_2O_5 , отмеренного цилиндром, довести объем раствора в колбах до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать и оставить растворы на 30 мин для развития устойчивой окраски.

Внимание! *Время получасовой выдержки приготовленной серии стандартных растворов следует использовать для ознакомления с прибором КФК-3 и его подготовки к работе, обратившись к подразд. 2.4.2. «Однолучевой фотоэлектрический фотометр КФК-3» на стр. 147.*

2. *Выбор оптимальной длины волны (λ_{\max}).* Для выбора оптимальной длины волны, поглощаемого исследуемым раствором светового потока, следует произвести измерение оптической плотности раствора из колбы 3, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду, при длинах волн в области значений 400-600 нм (таблица 3.4.3).

Для измерения оптической плотности в дальнейшем гнездо кюветодержателя помещается кювета с дистиллированной водой, а в ближнее – с раствором из колбы 3. На шкале длин волн устанавливается начальное значение, равное 400 нм и повторяются действия, указанные в п.п. 2 и 4 раздела «Подготовка и порядок работы фотометра КФК-3». Затем, поворотом рукоятки кюветодержателя вправо до упора, в световой пучок помещается кювета с раствором 3 при этом на табло высвечивается значение оптической плотности. Измерения повторяют 2-3 раза и полученные значения A заносят в рабочую таблицу 3.4.4. Аналогичным образом проводят измерение оптической плотности стандартного раствора 3 при других значениях длин волн, указанных в таблице 3.4.4.

По данным таблицы 3.4.4 строят спектральную кривую, откладывая по горизонтальной оси значения длин волн, а по вертикальной – оптической плотности, и выбирают для дальнейших измерений длину волны, которой отвечает наибольшее значение оптической плотности (λ_{\max}).

3. *Построение градуировочного графика и определение содержания P_2O_5 в анализируемом растворе.* Для построения градуировочного графика при выбранной длине волны (λ_{\max}) измеряют значения оптической плотности серии стандартных растворов 1–5. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Результаты измерений заносятся в рабочую табл. 1-5. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси ординат значения оптической плотности, а на оси абсцисс – массу P_2O_5 (рисунок 3.4.8).

Рабочая таблица 3.4.4.

Длина волны излучения, λ , нм	Оптическая плотность, A			
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	Среднее значение
400				
430				
450				
480				
500				
550				
600				

Рабочая таблица 3.4.5

Номер колбы	Объем станд. раствора, $V_{\text{ст.р}}$, мл	Масса*) P_2O_5 в растворе, мг	Оптическая плотность, A			
			1 изм.	2 изм.	3 изм.	Среднее значение
1	2,5					
2	5					
3	7,5					
4	10					
5	12,5					
задача №1						
задача № 2						

$$*) m(P_2O_5) = V_{\text{ст.р}} T_{P_2O_5}$$

4. Определение массы P_2O_5 в задачах.

Для определения массы P_2O_5 в анализируемых объектах студенту выдаются два раствора (две задачи), каждый в отдельной мерной колбе на 50 мл. В каждую колбу цилиндром добавляют по 15 мл раствора реактива, объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой и, после перемешивания, выдерживают в течение 30 мин.

4.1. Измерение оптической плотности проводят при выбранном значении длины волны (λ_{\max}). В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода.

Если значения оптической плотности исследуемых растворов находятся в пределах градуировочного графика (A'), то с его помощью определяют массу P_2O_5 , что и является результатом работы.

Если же значение оптической плотности одного из растворов выходит за пределы градуировочного графика, то для определения массы P_2O_5 используется дифференциальный метод.

4.2. В этом случае значение оптической плотности (A'') измеряется относительно стандартного раствора № 5, который используется в качестве раствора сравнения. Перед заполнением кюветы сравнения раствором № 5 она ополаскивается небольшим количеством этого раствора. При измерении относительной оптической плотности исследуемого раствора получают значение меньше первоначально измеренного относительно воды на величину оптической плотности раствора сравнения № 5, и он оказывается в пределах значений A на калибровочном графике.

4.3. По найденному значению относительной оптической плотности определяют количество P_2O_5 . Для этого суммируют массу P_2O_5 (m''), найденную по значению относительной оптической плотности (A'') и массу в растворе сравнения (m_5).

4.4. Рисунок 3.4.8 иллюстрирует пример положения на градуировочном графике экспериментально измеренных значений оптической плотности для обеих задач:

A' – оптическая плотность раствора первой задачи, измеренная относительно воды;

A'' – относительная оптическая плотность раствора второй задачи, измеренная относительно стандартного раствора № 5.

4.5. Для второй задачи

$$m = m_5 + m'',$$

где: m – масса P_2O_5 в задаче; m_5 – масса P_2O_5 в растворе сравнения № 5; m'' – масса P_2O_5 соответствующая относительной оптической плотности A'' .

4.6. Полученные данные заносят в рабочую таблицу 3.4.5.

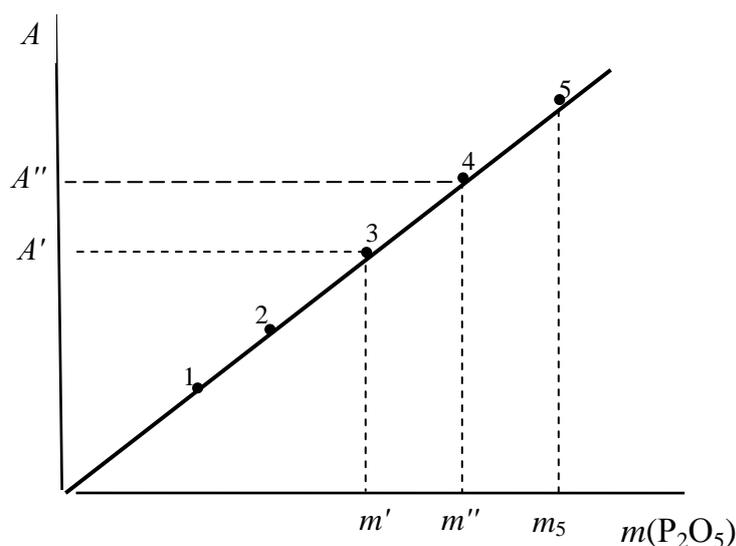


Рисунок 3.4.8 – Градуировочный график для определения P_2O_5 обычным и дифференциальным методом

5. По окончании работы привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

6. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

Лабораторная работа № 14 **Фотометрическое определение концентрации ионов** **$\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ по молярным коэффициентам поглощения** **при их совместном присутствии**

Согласно основному закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора A пропорциональна молярному коэффициенту поглощения ϵ , молярной концентрации окрашенного вещества C и толщине поглощающего слоя l в см:

$$A = \epsilon_{\lambda} Cl$$

Очевидно, что концентрацию раствора можно определить, если известны значения ϵ_{λ} , l и измерена оптическая плотность A . Значение ϵ_{λ} можно вычислить, измерив оптическую плотность раствора с известной концентрацией.

Целью данной работы является определение концентрации ионов Co^{2+} и Ni^{2+} при их совместном присутствии в растворе. Окраска растворов

сульфатов этих ионов, обусловленная природой катиона, различна. Раствор CoSO_4 окрашен в красный цвет, а раствор NiSO_4 в зеленый. Но, хотя максимумы полос поглощения, ответственные за их окраску, расположены на разных участках шкалы длин волн, спектры водных растворов сульфатов Co^{2+} и Ni^{2+} частично перекрываются. Количественный анализ в таких случаях возможен благодаря аддитивности оптической плотности. При тех длинах волн, где спектры перекрываются, измеряемая оптическая плотность раствора, содержащего оба иона, будет состоять из суммы оптических плотностей обоих ионов:

$$A_{\text{общ.}} = A_{\text{Co}^{2+}} + A_{\text{Ni}^{2+}} = \epsilon_{\text{Co}^{2+}} C_{\text{Co}^{2+}} l + \epsilon_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{Ni}^{2+}} l$$

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Фотоэлектрический фотометр КФК-3

Кюветы с $l = 3$ см – 2 шт

Стандартный раствор CoSO_4 – $C_{\text{Co}^{2+}} = 0,05$ моль·л⁻¹

Стандартный раствор NiSO_4 – $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,1$ моль·л⁻¹

Фильтровальная бумага

Стакан для слива

Выполнение работы

Студент получает для работы три раствора: стандартные растворы сульфатов кобальта и никеля и исследуемый раствор, содержащий ионы Co^{2+} и Ni^{2+} , концентрации которых следует определить.

1. *Получение спектра поглощения стандартного раствора CoSO_4 в диапазоне длин волн 425–850 нм с шагом 25 нм.* До начала работы ознакомиться и подготовить фотометр КФК-3 к снятию спектров согласно разделу «Подготовка и правила работы на фотоэлектрическом фотометре КФК-3» на стр. 147.

Одну из кювет заполнить дистиллированной водой и поместить в дальнее гнездо кюветодержателя, кювету со стандартным раствором – в ближнее гнездо. Установить на шкале длин волн нужное значение длины волны, ввести кювету с раствором сравнения (вода) в световой пучок и провести измерение поглощения, последовательно выполняя рекомендации, изложенные в п.п. 2 – 6.

Аналогичным образом измерить поглощение стандартного раствора CoSO_4 при других длинах волн. Полученные данные занести в рабочую табл. 3.4.6.

2. *Регистрация спектра поглощения стандартного раствора NiSO₄.* Заменить раствор в ближней кювете на стандартный раствор NiSO₄, предварительно дважды ополоснув ее этим раствором. Провести измерение оптической плотности в том же диапазоне длин волн, что и для стандартного раствора CoSO₄. Результаты измерений занести в рабочую таблицу 3.4.6.

Рабочая таблица 3.4.6

Длина волны, λ , нм	Стандартный раствор Co ²⁺	Стандартный раствор Ni ²⁺	Исследуемый раствор (задача)
425			
450			
475			
500			
...			
825			
850			
	$\lambda_1 =$	$\lambda_2 =$	

3. Спектры стандартных растворов Co²⁺ и Ni²⁺ построить на одном листе миллиметровки, откладывая по оси абсцисс длины волн, а по оси ординат – оптическую плотность.

4. Провести анализ построенных спектров стандартных растворов CoSO₄ и NiSO₄, выбрав два значения длин волн λ_1 и λ_2 , при которых возможно определение содержания Co²⁺ и Ni²⁺. Длину волны λ_1 выбирают таким образом, чтобы поглощение света ионами Co²⁺ было интенсивным, а поглощение ионов Ni²⁺ незначительно ($A \leq 0,01$) и им при последующих расчетах можно пренебречь.

5. Вычислить значение ϵ для ионов Co²⁺ и Ni²⁺ при обеих выбранных длинах волн по формуле:

$$\epsilon = \frac{A}{lC} :$$

$$\epsilon_{1(\text{Co}^{2+})} = \frac{A_{\lambda_1}}{lC_{\text{Co}^{2+}}} - \text{молярный коэффициент поглощения ионов Co}^{2+} \text{ при}$$

длине волны λ_1 ;

$$\varepsilon_{2(\text{Co}^{2+})} = \frac{A_{\lambda_2}}{l C_{\text{Co}^{2+}}} \text{ и } \varepsilon_{2(\text{Ni}^{2+})} = \frac{A_{\lambda_2}}{l C_{\text{Ni}^{2+}}} - \text{молярные коэффициенты по-}$$

глощения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} при длине волны λ_2 .

Результаты расчета занести в таблицу 3.4.6.

6. *Регистрация спектра поглощения исследуемого раствора.* Заменить стандартный раствор NiSO_4 в ближней кювете на исследуемый и провести для него измерение поглощения в том же диапазоне длин волн (рабочая табл. 3.4.6). При выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 измерения проводятся трижды и из них вычисляют средние значения оптической плотности.

7. На отдельном листе миллиметровки построить спектр исследуемого раствора, определить поглощение ионов Co^{2+} и Ni^{2+} при λ_1 и λ_2 и занести данные в рабочую таблицу 3.4.6.

8. *Расчет концентрации ионов Co^{2+} .* При выбранной длине волны λ_1 для иона Co^{2+} с использованием найденного значения $\varepsilon_{1\text{Co}^{2+}}$ вычислить концентрацию этого иона:

$$C_{\text{Co}^{2+}} = \frac{A_{\lambda_1}}{\varepsilon_{1\text{Co}^{2+}} l}.$$

Рабочая таблица 3.4.7.

Образец	Определяемый ион	Оптическая плотность			Молярный коэффициент поглощения			Концентрация моль·л ⁻¹	
		$A_{1\text{Co}^{2+}}$	$A_{2\text{Co}^{2+}}$	$A_{2\text{Ni}^{2+}}$	$\varepsilon_{1\text{Co}^{2+}}$	$\varepsilon_{2\text{Co}^{2+}}$	$\varepsilon_{2\text{Ni}^{2+}}$	Co^{2+}	Ni^{2+}
Стандартные растворы	Co^{2+}								
	Ni^{2+}								
Задача	Co^{2+}								
	Ni^{2+}								

9. Далее вычисляется значение оптической плотности A'_{λ_2} при длине волны λ_2 , обусловленное поглощением иона Co^{2+} :

$$A'_{\lambda_2} = C_{\text{Co}^{2+}} \varepsilon_{2\text{Co}^{2+}} l.$$

10. *Расчет концентрации ионов Ni²⁺*. Из общего значения A_{λ_2} вычитается найденное для иона Co^{2+} значение A'_{λ_2} . Оставшееся после вычитания значение оптической плотности обусловлено поглощением иона Ni^{2+} . Концентрация иона Ni^{2+} вычисляется из соотношения:

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{A_{\lambda_2} - A'_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\text{Ni}^{2+}} l}$$

11. Результаты расчетов занести в рабочую таблицу 3.4.7. и представить преподавателю в виде отчета.

12. По окончании работы привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному лаборанту.

Лабораторная работа № 15

Фотометрическое определение ионов меди (II) методом молекулярного свойства

В данной работе в основе фотоколориметрического определения ионов Cu^{2+} лежит реакция образования аммиаката меди. Для аммиачных комплексов металлов характерно ступенчатое комплексообразование, но при достаточном избытке аммиака в основном образуется $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – тетраамин меди (II), синего цвета. Измерение оптической плотности растворов аммиаката меди проводят фотометрическим методом на колориметре КФК (стр. 147).

Приборы, реактивы и вспомогательные материалы

Фотоэлектрический колориметр КФК.

Кюветы с $l = 1$ см. – 2 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 мл. – 4 шт.

Водный раствор аммиака – 25 %.

Исходный стандартный раствор $\text{CuSO}_4 - C(\text{Cu}^{2+})_{\text{ст}} = 0,05$ М

Фильтровальная бумага.

Стакан для слива.

Выполнение работы

В данной работе фотометрическое определение ионов Cu^{2+} проводится методом молярного свойства.

1. В три колбы вместимостью 100 мл, маркированные 1, 2, 3, в соответствии с рабочей таблицей 3.4.8, внести 1,0; 3,0 и 5,0 мл исходного стандартного раствора соли меди (II).

2. В каждую колбу *в вытяжном шкафу* добавить по 10 мл 25 %-го раствора аммиака и довести объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать.

3. В колбу с анализируемым раствором (задача) добавить 10 мл 25 %-го раствора аммиака, также довести объем до метки водой и перемешать.

4. Все 3 приготовленных раствора фотометрировать на фотоэлектрическом колориметре КФО со светофильтром, имеющим максимум пропускания при $\lambda = 610$ нм, предварительно ознакомившись с правилами работы в разделе «порядок работы на фотоэлектрическом колориметре КФК-3» на стр. 147.

5. Полученные значения оптической плотности занести в рабочую табл. 3.4.7.

6. Для каждого из стандартных растворов рассчитать значение молярного коэффициента поглощения по формуле:

$$\varepsilon = \frac{A}{l C_{\text{Cu}^{2+}}}$$

данные занести в рабочую таблицу и найти среднее значение $\bar{\varepsilon}$.

7. По значению оптической плотности, полученной для исследуемого раствора (задача) – A_x , рассчитать в нем концентрацию Cu^{2+} (C_x):

$$C_{x\text{Cu}^{2+}} = \frac{A_x}{\bar{\varepsilon} l}.$$

8. Определить массу Cu^{2+} в выданном для анализа растворе:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = C_{x\text{Cu}^{2+}} V_{\text{колбы}} M_{\text{Cu}^{2+}}.$$

9. Определить количество моль Cu^{2+} в исследуемом растворе:

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{M_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

10. По окончании работы сдать рабочее место дежурному лаборанту.

Рабочая таблица 3.4.8.

Номер колбы	Объем стандартного раствора Cu^{2+} , $V_{\text{Cu}^{2+}}$, мл	Концентрация стандартного раствора Cu^{2+} *) $C_{\text{Cu}^{2+}}$, моль · л ⁻¹	Оптическая плотность, A				Молярный коэффициент поглощения, ϵ	Среднее значение, $\bar{\epsilon}$
			1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	Среднее значение		
1	1,0							
2	3,0							
3	5,0							
Задача	–						$m_{\text{Cu}^{2+}} =$ $n_{\text{Cu}^{2+}} =$	

$$*) C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{(\text{Cu}^{2+})\text{ср}} V_{(\text{Cu}^{2+})}}{V_{\text{колбы}}};$$

11. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

Лабораторная работа № 16

Определение состава вещества по ИК-спектру

Инфракрасные спектры используются в основном для качественной идентификации и выявления структуры органических и неорганических веществ. Химическая информация о составе и строении вещества, полученная по ИК-спектрам, также важна, как и знание его ультрафиолетового и видимого спектров.

Вещество считается идентифицированным, если его спектр полностью совпадает со спектром известного соединения. В настоящее время в литературе имеется свыше 100000 спектров различных химических соединений. Сравнение спектров облегчается благодаря обозначению максимумов характеристических полос цифровыми индексами и использованию приборов для автоматической записи спектров, что позволяет устанавливать связь между ИК-спектром и химическим составом вещества.

Поглощение ИК-излучения приводит к изменению колебательного движения молекулы. Причем поглощается только такое излучение, частота которого совпадает с частотой колебания атомов вдоль их связей. Поскольку некоторые функциональные группы (ФГ) или связи поглощают

ИК-излучение определенной длины волны, то частичную или полную информацию о структуре неизвестного вещества можно получить из соответствующих таблиц и атласов, например, таблиц Приложений 2 и 3. Отсутствие максимума поглощения, характерного для какой-либо ФГ, говорит о том, что эта группа не входит в исследуемую молекулу. В таблице Приложения 4 приведены длины волн полос поглощения ФГ для некоторых классов органических соединений.

В ряде простых случаев для идентификации основных группировок достаточно сравнить длины волн полос поглощения полученного спектра с длинами волн полос поглощения ФГ, представленных в таблице. Однако, несмотря на то, что зависимость между положением полос и структурой известных соединений просматривается довольно легко, расшифровать спектр неизвестного соединения и идентифицировать его структуру не всегда просто. В состав некоторых соединений могут входить атомные группы не включенные в таблицы или вызывающие смещение полос поглощения других ФГ. Причем, в то время как полосы одних группировок (например, карбонильной) достаточно стабильны, полосы других групп могут смещаться в произвольном направлении под действием ряда факторов. К числу таковых принадлежит взаимодействие между различными группами атомов.

Если в спектре обнаружена полоса валентного колебания с определенной длиной волны, то с помощью таблицы в Приложении 4 можно установить, какие группы, имеющие полосу поглощения в этой области спектра, могут присутствовать в исследуемой молекуле. Наличие же характеристической полосы деформационного колебания одной из этих групп в более длинноволновой области спектра подтверждает то, что именно эта группа входит в состав молекулы. И наоборот, если в области длинных волн не найдена характеристическая полоса деформационных колебаний ни одной из предполагаемых групп, то это может означать, что группа выбрана неверно. Вся процедуру расшифровки ИК-спектра следует проводить очень внимательно, а идентификацию каждой полосы тщательно проверять. В ИК-области поглощают все органические соединения. Однако спектры поглощения часто довольно сложны, так как содержат много узких полос разной интенсивности, не являющихся характеристическими.

Выполнение работы

Целью данной работы является определение по предложенным ИК-спектрам состава неорганического и органического веществ.

Задача № 1

По ИК-спектру неорганического вещества определить его состав, используя набор частот, указанных стрелками.

Пример

На рисунке 3.4.7 приведен ИК-спектр неизвестного неорганического вещества. Для его расшифровки выделить минимумы пропускания (показаны стрелками), они же соответствуют максимумам поглощения, и выписать соответствующие им длины волн в рабочую таблицу 3.4.9.

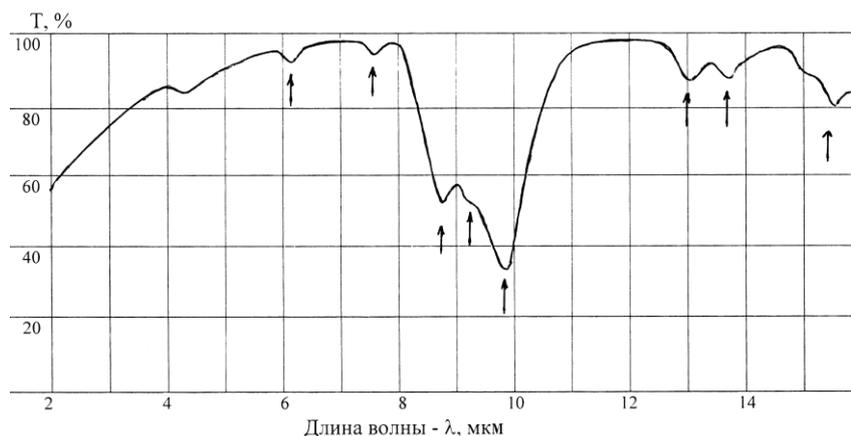


Рисунок 3.4.7 – Инфракрасный спектр неорганического вещества

Таблица 3.4.9

№ п/п	Полосы в спектре исследуемого образца, соответствующие минимуму пропускания, λ , мкм	Характеристические длины волн в спектре образца сравнения (по атласу), λ , мкм
1.	6,2	6,15
2.	7,6	7,55
3.	8,8	8,80
4.	9,1	9,10
5.	9,9	9,90
6.	12,9	12,95
7.	13,7	13,70
8.	15,4	15,42
Определяемое вещество: Ортоклаз – KAlSi_3O_8		

2. Сопоставить значения всех выписанных длин волн со значениями длин волн характеристических полос поглощения веществ, приведенных в таблицах Приложением 2 и 3 и определить состав анализируемого образца, выбрав тот из объектов, в спектре которого содержится весь набор частот предложенного спектра.

В данном примере только значения характеристических полос минерала ортоклаз совпадают с длинами волн ИК-спектра исследуемого образца.

3. *Вывод*: исследуемое вещество – минерал ортоклаз, относится к группе силикатов, его состав может быть выражен формулой KAlSi_3O_8 .

Задача № 2.

По ИК-спектру органического соединения установить его природу и проанализировать состав функциональных группировок.

Пример:

Для этого:

1. Выписать в рабочую таблицу 3.4.9 из спектра исследуемого *органического вещества* длины волн, соответствующие наиболее интенсивным минимумам пропускания (максимумам поглощения).

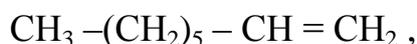
2. По таблице Приложения 4 характеристических полос поглощения органических веществ идентифицировать ФГ, обуславливающие полосы поглощения в спектре анализируемого образца, установив природу возможных ФГ и тип колебаний. Результаты расшифровки спектра занести, соответственно, в графы 3 и 4 рабочей таблицы 3.4.9. Уже на данном этапе часто возможно отнесение исследуемого образца к определенному классу соединений.

3. Далее провести проверку идентификации полос, пользуясь таблицей Приложения 4 и рассматривая их по мере увеличения длины волны. Рекомендуемый порядок идентификации полос поглощения обусловлен следующим: при низких длинах волн полосы поглощения различных групп более специфичны, чем при высоких.

4. На основании проделанной работы сделать заключение о составе вещества и его принадлежности к определенному классу соединений. Вывод занести в рабочую таблицу.

Рассмотрим практическое использование метода расшифровки ИК-спектра органического соединения на конкретном примере.

1. На рисунке 3.4.8 приведен ИК-спектр простого непредельного углеводорода октена-1



в котором наблюдаются следующие наиболее интенсивные полосы поглощения:

3,20; 3,4; 3,5; 6,1; 6,8; 7,20; 10,0 и 11,0 мкм.

Заносим их в таблицу 3.4.9 и приступаем к расшифровке спектра.

2. Согласно атласу характеристических полос (таблица Приложения 4), полосы при 3,4 и 3,5 мкм могут быть отнесены к валентным колебаниям С-Н группировок в метильной и метиленовой ФГ. Полоса при 6,8 мкм, ха-

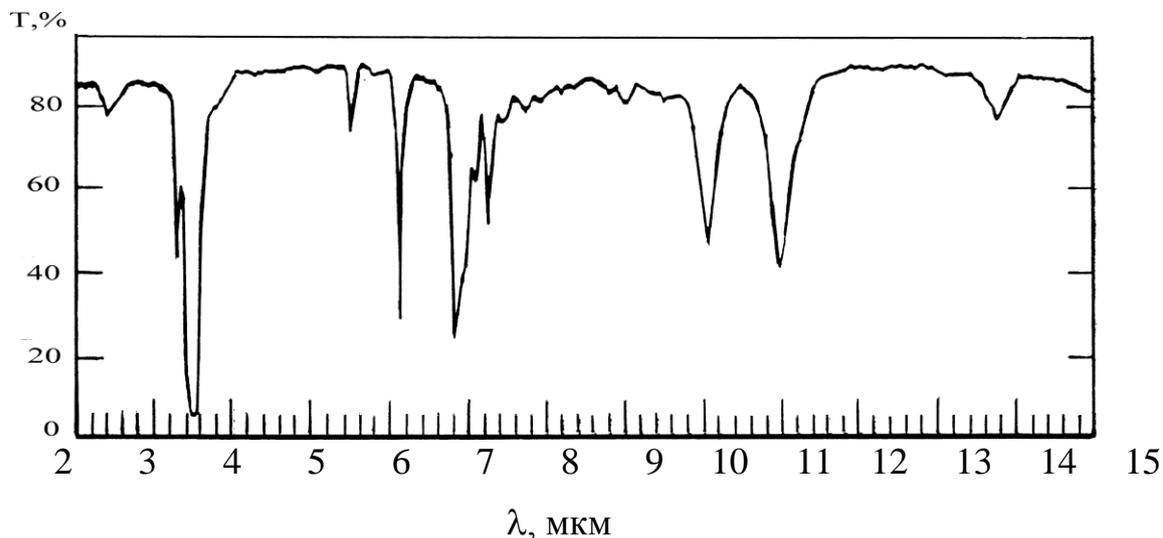


Рисунок 3.4.8 – Инфракрасный спектр октена-1.

актерная для деформационных колебаний С – Н в этих группировках, подтверждает правильность проведенного отнесения. Кроме того, на наличие метильной группы в структуре молекулы октена-1 указывает и максимум поглощения при 7,24 мкм, ответственный за деформационное колебание С – Н в составе метильной группы.

3. Узкие пики при 3,25 и 6,1 мкм, соответственно, относятся к валентным колебаниям С – Н и С = С фрагментов винильной группировки. Наличие интенсивных полос при 10,1 и 11,0 мкм (деформационные колебания) также объясняется винильным типом углеводорода.

Рабочая таблица 3.4.10.

№ п/п	Полоса, соответствующая в спектре образца λ_{\min} , мкм	Характеристическая полоса (по атласу) λ_{\min} , мкм	Расшифровка ИК-спектра		
			Группировка	Связь	Тип колебаний
1.	3,20	3,25	– CH = CH ₂	С – Н	валентные
2.	3,40	3,40	– CH ₃ , –CH ₂	С – Н	валентные
3.	3,50	3,50			

Окончание таблицы 3.4.10

4.	6,10	6,10	– CH = CH ₂	C = C	валентные
5.	6,80	6,80	– CH ₃ , – CH ₂	C – H	деформацион.
6.	7,20	7,24	– CH ₃	C – H	деформацион.
7.	10,00	10,10	– CH = CH ₂	C = C	деформацион.
8.	11,00	11,00			
Октен-1 — непредельный углеводород состава — CH ₃ – (CH ₂) ₅ – CH = CH ₂					

Следует особо обратить внимание на то, что октен-1 не поглощает в интервалах длин волн 4,0 – 6,0 мкм и 7,4 – 9,8 мкм. А это значит резко сужается круг возможных соединений. Сразу исключаются такие обширные классы веществ, как карбоновые (сложные эфиры, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, амиды), ароматические, спирты, фенолы, нитрилы и др. Наличие же винильной группировки указывает на принадлежность образца к непредельным углеводородам.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Кн. 2. – М.: Дрофа, 2005. – 384 с.
2. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высшая школа, 2005. – 559 с.
3. Балюстин, А.А. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1: Методы идентификации и определения веществ / под ред. Л.Н. Москвина. М.: Академия, 2008. – 576 с.

Дополнительная литература

1. Отто М. Современные методы аналитической химии: учебник для студентов вузов / Пер. с нем. А.В. Гармаш. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса. – М.: МГУ, 2007, – 109 с.
3. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. – СПб.: Химиздат, 2005. – 231 с.
4. Гуськова В.П., Сизова Л.С. Хроматографические методы разделения и анализа: учебное пособие. – Кемерово: КемТИПП, 2015. – 158 с.
5. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003. – 366 с.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.
7. Булатов М.И., Маматнабиев Т.Э. Фотометрические методы анализа: учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 92 с.
8. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
9. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. – СПб.: СПбЛТА, 2011. – 43 с.
10. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. – М.: МГУ, 2011.
11. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
12. Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1.

Примеры хромофоров и их характеристики

Хромофор	λ_{\max} , нм	Интенсивность полосы	Электронный переход
-C=C-	170	Сильная	$\pi \rightarrow \pi^*$
-C \equiv C-	175-200	Сильная	$\pi \rightarrow \pi^*$
=C=O	166	Сильная	$\pi \rightarrow \pi^*$
=C=O	280	Слабая	$n \rightarrow \pi^*$
C=S	500	Слабая	$n \rightarrow \pi^*$
=C=N-	190	Сильная	$\pi \rightarrow \pi^*$
-C=N-	300	Слабая	$n \rightarrow \pi^*$
-O-H	185	Средняя	$n \rightarrow \sigma^*$
-NH ₂	215	Средняя	$n \rightarrow \sigma^*$
-N=N-	340-370	Слабая	$n \rightarrow \pi^*$

Приложение 2

Таблица характеристических полос поглощения некоторых минералов в ИК-области спектра

Вещество	Формула	Длина волны λ , мкм													
		2-3	4	5	6	7	8	9		10	11	12	13	14	15
Арагонит	CaCO_3		4,02	5,58	6,95		11,40	11,65	14,02
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,85	6,15	7,55	8,72	9,14	9,92				12,72		15,15
Пирит	Fe_2S_3						8,90	9,70	9,90	10,95			12,6		
Гематит	Fe_2O_3					7,05				10,20			12,3	13,3	
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,00	...	5,88	6,1		8,20	9,20		10,50			12,55		
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$				6,80		8,70	9,10	9,90				12,68	13,10	15,4
Ортоклаз	KAlSi_3O_8				6,15	7,55	8,70	9,10	9,90		12,08	13,70	15,42

Приложение 3

Таблица характеристических полос поглощения некоторых неорганических веществ в ИК-области спектра

Формула	Длина волны λ , мкм																	
	2-3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
CaCO_3	2,95	...	5,30	6,00	7,30	10,60	11,33	12,75	15,0
PbCO_3	5,75	...	7,30	14,5	...
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (силикатель)	3,00	6,10	...	8,20	10,50	12,55
$\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$	6,80	7,20	11,83	...	12,2	14,57	...
SrCO_3	...	4,08	5,67	6,80	11,65	11,87	14,20	...
SrSO_4	8,37	...	9,13	...	10,05	15,50
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,13	6,79	6,97	9,03	9,36	10,05	...	11,24	12,82	15,70
CaSO_4	7,14	...	8,70	...	9,90	14,60	...
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,94	6,15	...	8,65	8,92	...	9,88	14,86	...
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7,12	9,10	9,56	10,36	...	11,00
$\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,10	7,14	8,33	8,89	9,26	11,11	...	12,50	14,80	...
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,80	6,05	7,14	8,20	8,77	9,37	9,90	10,08	...	11,36	12,58	15,06
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	7,14	...	8,06	...	8,89	...	9,13	10,31	10,89	11,14	...
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,87	8,06	...	8,55	...	9,36	...	9,74	11,05	...

Приложение 4

Таблица характеристических полос поглощения функциональных группировок некоторых классов органических соединений в ИК-области спектра

Обозначения: с. – сильная полоса, ср. – средней интенсивности, сл. – слабая полоса.
Все длины волн даны в микрометрах.

Классы соединений	Типы колебаний и характеристические длины волн функциональных группировок, мкм		
<u>Предельные углеводороды</u>	<u>C–H, валентные</u>	<u>C–H, деформационные</u>	<u>C–H, маятниковые</u>
Метил (–CH ₃)	3,4; 3,5 (с.)	6,8-6,9 (ср.) 7,2-7,3 (с.)	–
Метилен (–CH ₂)	3,5 (с.)	6,8-6,9 (ср.)	9,1 – 14,3
Изопропил [–CH(CH ₃) ₂]	3,4; 3,5 (с.)	7,2-7,35 (с.), дублет	8,55
<u>Непредельные углеводороды</u>	<u>C–H, валентные</u>	<u>C=C, валентные</u>	<u>деформационные</u>
Олефин (–CH=CH–)			–
Винил (–CH=CH ₂)	3,25 (ср.)	6,0 – 6,2 (ср., сл.)	–
Ацетилен (–C≡CH)	3,25 (ср.) 3,0-3,1 (с.) узкая	6,0 – 6,2 (ср., сл.) –	10,1; 11,0 –
<u>Карбонильные соединения</u>	<u>C–H, валентные</u>	<u>C–O, валентные</u>	
<i>Сложные эфиры</i> (–C–OR) $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$	5,7 – 5,8 (с.)	8,0 – 8,35 (с.)	–
<i>Формиаты</i>	5,7 – 5,8 (с.)	8,05 – 8,5 (с.)	
<i>Ацетаты</i>	5,7 – 5,8 (с.)	7,8 – 8,2 (с.)	–
<i>Ароматические</i>	5,7 – 5,8 (с.)	7,6 – 8,0 (с.); 9,0 (ср.)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R–C–R} \end{array}$	<u>C=O, валентные</u>	<u>C–O, валентные</u>	
<i>Кетоны</i>	5,8 – 5,9 (с.)	8,1 – 9,0 (ср.)	
Диалкил	5,9 – 6,1 (с.)	8,1 – 9,0 (ср.)	–
Непредельные сопряженные			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R–C–H} \end{array}$	<u>C=O, валентные</u>	<u>C–H, валентные</u>	
<i>Альдегиды</i>	5,8 – 5,9 (с.)	3,5 – 3,7 (ср.), часто дублет; 7,0 – 7,25 (ср.)	
<i>Карбоновые кислоты</i> (–C–OH) ₂ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$	<u>C=O, валентные</u>	<u>C–H, валентные</u>	
	5,9 – 6,0 (с.)	3,0 – 3,5 (с.); 7,5 – 8,0 (с.); 10,9 (с.), широкая	

продолжение таблицы

Классы соединений	Типы колебаний и характеристические длины волн функциональных группировок, мкм		
<p><i>Амиды</i></p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (-\text{C}-\text{NH}_2) \end{array}$	<u>C=O, валентные</u> 5,9 – 6,25 (с.)	<u>N–H, валентные</u> 2,9 – 3,0 (ср.); см. амины	-
<p><i>Спирты и фенолы</i> (–ОН)</p> <p>Свободная (–ОН)</p> <p>Связанная внутримолекулярная</p> <p>Связанная межмолекулярная</p>	<u>O–H, валентные</u> 2,7 – 2,8 (с.), узкая 2,8 – 2,9 (ср.), узкая 2,8 – 3,15 (с.), широкая	<u>O–H, деформационные</u> 7,0 – 7,5 (сл.) 7,0 – 7,5 (сл.) 7,0 – 7,5 (сл.)	<u>C–O, валентные</u> 8,3 – 9,9 (с)
<u>Нитросоединения</u> (–NO ₂)	<u>Асимметричные валентные</u> 6,2 – 6,5 (с.)	<u>Симметричные валентные</u> 7,2 – 7,6 (с.)	<u>C–N, валентные</u> 10,9
<p><u>Амины</u> (–N=)</p> <p><i>Первичные алифатические</i></p> <p><i>Первичные ароматические</i></p>	<u>N–H, валентные</u> 2,9 (ср.), дублет 3,0 (ср.), дублет	<u>C–N, валентные</u> 8,6 – 9,8 (ср.), 11,8 – 12,2 (широкая) 7,5 – 8,0 (ср.)	<u>N–H, деформационные</u> 6,2 (ср.) 6,2 (ср.)
<u>Нитрилы</u> (–C≡N)	<u>C≡N, валентные</u> 4,4 – 4,5 (сл., ср.)		
<p><u>Простые эфиры</u> (–OR)</p> <p>Алифатические</p> <p>Арилалкил</p>	<u>C–O–C, валентные</u> 8,7 – 9,2 (с.) 7,8 – 8,3 (с.) 9,2 – 9,8 (ср.)		
<p><u>Ароматические соединения (моноядерные)</u></p> <p><i>Монозамещенные</i></p> <p><i>1,2-дизамещенные</i></p>		<u>C=C, валентные</u> 6,1 – 6,9 (ср.), 2 полосы	<u>деформационные</u> 7,7 – 10,0 11,0 – 15,0 (1 или 2 полосы) 9,3; 9,7; 13,0 – 14,0; 14,0 – 14,5 8,3 – 9,1; 9,5 – 9,9; 13,0 – 13,6.

Окончание таблицы

Классы соединений	Типы колебаний и характеристические длины волн функциональных группировок, мкм		
1,3-дизамещенные	=C–H, <u>валентные</u> , 3,3 (ср.) <u>Обертоны и комбинации</u> 5,0 – 6,0 (может быть несколько полос).		9,0 – 9,5; 11,0 – 11,5; 12,2 – 13,1;
<u>Серусодержащие соединения</u> <i>Меркаптаны</i> (–SH)	S–H, валентные 3,85 – 3,9 (с.)		

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Классификация физико-химических методов анализа.....	5
Основные приемы, используемые при анализе в методах физико- химического анализа.....	5

ЧАСТЬ I

1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА (ХРОМАТОГРАФИЯ).....	8
1.1. Общие положения и классификация методов хроматографии.....	8
Контрольные вопросы.....	11
1.2. Ионообменная хроматография. Жидкостная хроматография	12
Контрольные вопросы.....	19
1.3. Газовая хроматография.....	19
Контрольные вопросы.....	23
1.4. Жидкостно-жидкостная хроматография.....	23
Контрольные вопросы.....	26
1.5. Теоретические основы колоночной хроматографии.....	26
Метод теоретических тарелок	26
Контрольные вопросы.....	30
1.6. Бумажная и тонкослойная хроматография (планарная).....	31
Контрольные вопросы.....	36
1.7. Практические работы по хроматографии.....	36
<i>Лабораторная работа № 1. Разделение и определение массы ионов меди (II) и цинка методом ионообменной хроматографии.....</i>	<i>36</i>
<i>Лабораторная работа № 2. Определение массы нитратов методом ионообменной хроматографии.....</i>	<i>39</i>
<i>Лабораторная работа № 3. Определение массы ионов меди (II) методом ионообменной хроматографии.....</i>	<i>41</i>

<i>Лабораторная работа № 4. Разделение и количественное определение бромид- и йодид-ионов методом осадочной бумажной хроматографии.....</i>	43
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	49
2.1. Потенциометрические методы анализа (Потенциометрия).....	49
2.1.1. Электроды сравнения в потенциометрии.....	52
2.1.2. Индикаторные электроды в потенциометрии.....	54
2.1.3. Прямая потенциометрия (ионометрия).....	59
2.1.4. Потенциометрическое титрование.....	60
Контрольные вопросы.....	62
2.1.5. Практические работы по потенциометрии.....	63
<i>Лабораторная работа № 5. Определение массы серной кислоты H₂SO₄ методом потенциометрического титрования.....</i>	<i>63</i>
<i>Лабораторная работа № 6. Определение массы соды Na₂CO₃ методом потенциометрического титрования.....</i>	<i>66</i>
<i>Лабораторная работа № 7. Определение концентрации иона Na⁺ методом прямой потенциометрии.....</i>	<i>70</i>
2.2. Кондуктометрические методы анализа	73
2.2.1. Электрическая проводимость электролита.....	74
2.2.2. Прямая кондуктометрия.....	77
2.2.3. Кондуктометрическое титрование.....	78
Контрольные вопросы.....	80
2.2.4. Практические работы по кондуктометрии	80
<i>Лабораторная работа № 8. Определение массы хлорида калия KCl методом прямой кондуктометрии.....</i>	<i>80</i>
<i>Лабораторная работа № 9. Определение массы HNO₃ методом кондуктометрического титрования.....</i>	<i>82</i>
<i>Лабораторная работа № 10. Кондуктометрическое титрование смеси серной H₂SO₄ и уксусной кислот CH₃COOH.....</i>	<i>86</i>
2.3. Кулонометрические методы анализа.....	90
2.3.1. Теоретические основы методов.....	90
Последовательность процессов, протекающих на электродах при электролизе.....	91
Законы Фарадея.....	92

Потенциал разложения и перенапряжение.....	93
2.3.2. Электрогравиметрический метод анализа.....	93
2.3.4. Прямая кулонометрия.....	94
2.3.5. Кулонометрическое титрование при постоянной силе тока.....	95
Контрольные вопросы.....	98
2.3.6. Практические работы по кулонометрии.....	98
Лабораторная работа № 11. Определение массы HCl методом кулонометрического титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности.....	98
2.4. Полярографические методы анализа (Полярография).....	101
2.4.1. Теоретические основы методов.....	101
2.4.2. Природа полярографической волны и ее аналитические параметры.....	103
2.4.3. Другие варианты методов прямой полярографии.....	106
2.3.5. Вольтамперометрическое (амперометрическое) титрование.....	108
Контрольные вопросы.....	109
3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	110
Контрольные вопросы.....	114
3.1. Атомная спектроскопия.....	114
3.1.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	115
Контрольные вопросы.....	121
3.1.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	121
Контрольные вопросы.....	124
3.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра (спектрофотометрия).....	124
3.2.1. Основной закон светопоглощения.....	128
3.2.2. Молекулярные спектры поглощения.....	130
3.2.3. Приборы, используемые в спектрофотометрии.....	133
Контрольные вопросы.....	136
3.3. Инфракрасная (колебательная) спектроскопия.....	136
3.3.2. Приборы, используемые в ИК-спектроскопии.....	142
Контрольные вопросы.....	144
3.4. Практические работы по спектрофотометрии.....	144
3.4.1. Двухлучевой фотоэлектрический	

колориметр ФЭК-56М.....	144
3.4.2. Однолучевой фотоэлектрический фотометр КФК-3.....	147
<i>Лабораторная работа № 12. Фотометрическое определение массы Fe³⁺</i>	<i>150</i>
<i>Лабораторная работа № 13. Определение массы P₂O₅ методами прямой и дифференциальной спектрофотометрии.....</i>	<i>154</i>
<i>Лабораторная работа № 14. Фотометрическое определение концентрации ионов Со(II) и Ni(II) по молярным коэффициентам поглощения при их совместном присутствии.....</i>	<i>160</i>
<i>Лабораторная работа № 15. Фотометрическое определение ионов меди (II) методом молекулярного свойства.....</i>	<i>164</i>
<i>Лабораторная работа № 16. Определение состава вещества по их ИК-спектру.....</i>	<i>166</i>
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	172
Приложение 1. Примеры хромофоров и их характеристики.....	172
Приложение 2. Таблица характеристических полос поглощения некоторых минералов в ИК-области спектра ...	173
Приложение 3. Таблица характеристических полос поглощения некоторых неорганических веществ в ИК-области спектра.....	174
Приложение 4. Таблица характеристических полос поглощения функциональных группировок некоторых классов органических соединений в ИК-области спектра.....	175

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и наноконпозигов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматике.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 "

Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармацевтике, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму

производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Нечипоренко Алла Павловна
Орехова Светлана Михайловна
Кондратьева Нина Евгеньевна
Успенская Майя Валерьевна

Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика

Часть 1

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49