

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

*А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова,  
Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская*

## **СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

ЭЛЕКТРОННАЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРАЖЕНИЯ,  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ И РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ,  
РЕФРАКТОМЕТРИЯ, ТЕРМОМЕТРИЯ,  
КИНЕТИЧЕСКАЯ рН-МЕТРИЯ,  
ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД – РЦА

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

**Часть II**

Учебное пособие



Санкт-Петербург  
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова,  
Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская**

**СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ПРАКТИКУМ ПО  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

ЭЛЕКТРОННАЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРАЖЕНИЯ,  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ И РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ,  
РЕФРАКТОМЕТРИЯ, ТЕРМОМЕТРИЯ, КИНЕТИЧЕСКАЯ рН-МЕТРИЯ,  
ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД – РЦА

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

**Часть II**

Учебное пособие

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2016

Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Плотникова Л.В., Глазачева Е.Н., Волкова К.В., Успенская М.В. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Теория и практика. Часть II. Учебно-методическое пособие. – СПб.: университет ИТМО, 2016. – 181 с.

Изложены теоретические основы различных разделов спектроскопии, рефрактометрии, термометрии, кинетической потенциометрии, индикаторного метода – РЦА по курсу «Основы физико-химических методов анализа». По каждому разделу приведен комплекс лабораторных работ, примеры практического применения, предложены контрольные вопросы, основная и дополнительная литература.

Предназначено для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлениям 16.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02, 19.03.03, 16.04.01, 18.04.02, 19.04.01, 19.04.02, 19.04.03.

Рекомендовано к печати Ученым советом Университета ИТМО, протокол № 2 от 25.01.2016.



**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 – 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

© Плотникова Л.В., 2016

© Глазачева Е.Н., 2016

© Волкова К.В., 2016

© Успенская М.В., 2016

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание является второй 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 комплекса практических 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 работ студентов. Кроме того, он предусматривает возможность проведения УНИРС – учебной и научно-исследовательской работы студента (группы студентов) в зависимости от научных интересов и тематики работы.

Необходимость введения экспериментальных работ такого формата 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. Практикум шире и глубже знакомит студентов с группой современных неразрушающих методов анализа, основанных на исследовании разнообразных свойств твердофазных и жидких систем. Задание и образцы для анализа выдаются преподавателем в соответствии с поставленной задачей и объемом предполагаемой работы.

Введение в каждой главе подраздела примеров практического применения методов, ставя целью – расширение кругозора студента, позволяет ему почувствовать большую ценность приобретения теоретических и экспериментальных навыков и оценить их возможности в перспективе, проектируя на конкретные практические применения. Для студента важно научиться осмысливать, с какой целью проводится то или иное исследование, как подбирается при этом комплекс взаимодополняющих методов, откуда берутся экспериментальные факты и доказательства, позволяющие на основании их анализа делать выводы и получать целенаправленные практические результаты.

Данный специализированный практикум сформирован на базе курсов лекций и комплекса методических и научных разработок, подготовленных преподавателями кафедры Информационных технологий топливно-энергетического

комплекса факультета лазерной и световой инженерии Санкт-Петербургского НИУ ИТМО, и тематически представлен семью разделами.

### ***ВНИМАНИЮ СТУДЕНТОВ!***

**Итогом выполнения работы считается оформленный согласно требованиям и сданный преподавателю отчет. Оценка выставляется преподавателем после защиты отчета.**

#### **Требования к отчету по лабораторной работе.**

Отчет о проделанной работе должен включать:

- тему работы;
- глоссарий (используемые в работе термины);
- краткое описание сути метода анализа с необходимыми рисунками;
- краткое описание схемы прибора и его функций;
- режим работы прибора для съемки изучаемых образцов;
- название и полная характеристика выданных образцов с указанием, при необходимости, технологических условий их получения;
- формулировку задания, выданного преподавателем;
- методику выполнения работы;
- таблицу экспериментальных данных с указанием единиц измерения;
- графическое представление экспериментальных данных с поясняющими подписями;
- обсуждение полученных данных, выводы по проделанной работе и ссылки на литературу, использованную при обсуждении результатов.

## **1. СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРАЖЕНИЯ**

Методы спектроскопии отражения – современные неразрушающие методы исследования свойств поверхности твердых веществ и жидких систем разной природы. В их основе лежат процессы, происходящие при взаимодействии двух форм материи – вещества и поля, излучения ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра.

Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощенного, отраженного, рассеянного и люминесцентного электромагнитных излучений (рисунок 1.1).

В методах, рассматриваемых в данной главе, измеряется интенсивность света, дискретно (избирательно) отраженного от поверхности вещества в соответствующем диапазоне длин волн.

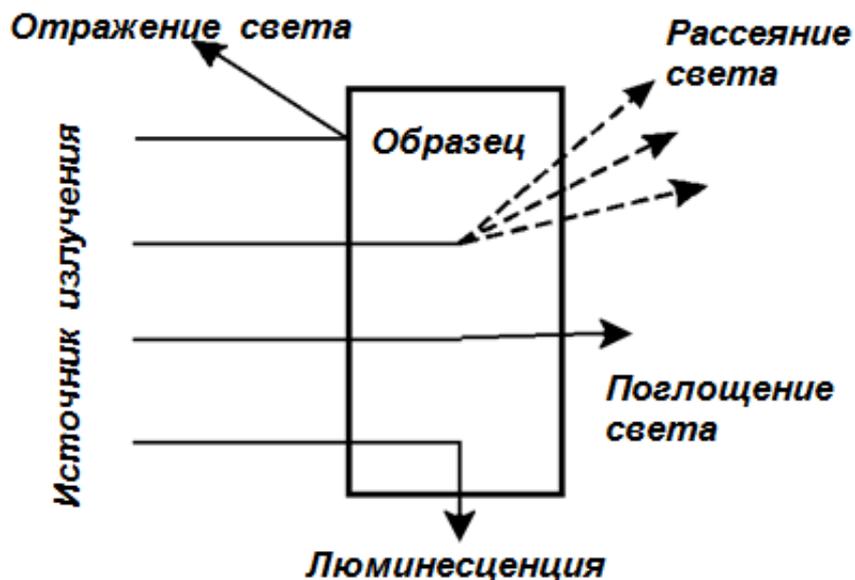


Рисунок 1.1 – Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

### 1.1. Инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

Инфракрасное излучение открыто астроном Уильямом Гершелем в 1800 году. Используя призму, он наблюдал повышение температуры в области, находящейся за красной границей спектра видимого излучения. В 1882–1900 годах Уильям Эбни и Эдвард Фестинг записали инфракрасные спектры 52 соединений и сопоставили наблюдаемые полосы поглощения с функциональными группами, присутствующими в этих молекулах. Существенный вклад в развитие метода внес американский физик Уильям Кобленц, который с 1903 года, пользуясь призмой из кристалла хлорида натрия, получил весьма точные и полные ИК-спектры для сотен органических и неорганических веществ. Первые эксперименты по регистрации инфракрасных спектров были крайне трудоёмкими, поскольку исследователи были вынуждены собирать собственные приборы, шлифовать и полировать призмы, серебрить зеркала, градуировать приборы и пр. Время регистрации одного спектра составляло от 3 до 4 часов. Но уже в самых ранних работах учеными было показано, что спектры соединений имеют индивидуальный вид. В настоящее время ИК-спектрофотометрия стала одним из основных методов исследования веществ различной химической природы.

#### 1.1.1. Элементы теории колебательной спектроскопии

В основе ИК-спектроскопии лежит взаимодействие вещества и электромагнитного излучения больших длин волн (малых энергий). Энергия квантов этой области электромагнитного спектра соизмерима с энергией теплового броуновского движения. Такое излучение недостаточно для инициирования элек-

тронных переходов из основного в возбужденное состояние. Оно сообщает молекуле энергию, достаточную только для переходов между колебательными и вращательными уровнями основного состояния (рисунок 1.1.1).

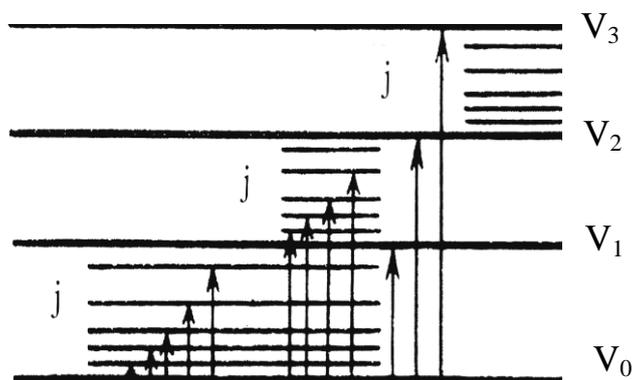


Рисунок 1.1.1 – Схематическое представление колебательных и вращательных переходов основного состояния электронов

Чисто колебательные переходы происходят при неизменном электронном состоянии и обусловлены квантованием колебательного движения атомных ядер. Каждому колебательному уровню ( $V_n$ ) отвечает система вращательных уровней, которые могут быть охарактеризованы вращательными квантовыми числами ( $j_n$ ), так же принимающими значения  $0, 1, 2, 3, \dots$

Самой интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе из основного состояния ( $V_0$ ) на ближайший колебательный уровень ( $V_1$ ). Этой полосе отвечает *фундаментальная* частота. Менее интенсивные полосы дают *обертон*ы, то есть частоты, обусловленные переходами с основного колебательного уровня ( $V_0$ ) на более высокие колебательные подуровни данного уровня ( $V = 2, 3, \dots$ ).

В общем случае поглощение инфракрасного излучения вызывают колебания связанные с изменением либо длин связей, либо валентных углов между ними. Это означает, что в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определенная связь или искажаться определенный угол между связями.

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 « $\nu$ » ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=O}$  и т.д.). Валентные колебания располагаются в области больших частот  $4000-1400 \text{ см}^{-1}$ . Частоты валентных колебаний определяются массой атомов и прочностью (энергией) связей между ними. Чем больше масса связанных

атомов, тем меньше частота, например:

$$\nu_{C-C} \sim 1000\text{см}^{-1}; \quad \nu_{C-H} \sim 3000\text{см}^{-1}.$$

Чем прочнее связь, тем выше частота колебаний, например:

$$\nu_{C-C} \sim 1000\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C=C} \sim 1600\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv C} \sim 2200\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C-O} \sim 1100\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} \sim 1700\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C-N} \sim 1050\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C=N} \sim 1650\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv N} \sim 2250\text{см}^{-1}$$

При классификации валентных колебаний различают *симметричные* –  $\nu^s$  (равновеликое изменение длин связей) и *асимметричные* –  $\nu^{as}$  (разновеликое изменение длин связей). На рисунке 1.1.2 схематически представлены формы нормальных колебаний трехатомной молекулы. Стрелки показывают смещение ядер из равновесного положения. Из фрагментов рисунка «а» и «б» видно, что в результате колебаний происходит изменение длины валентных связей при практически постоянной величине угла между ними. Это валентные симметричные  $\nu^s$  и асимметричные  $\nu^{as}$  колебания.

При деформационных колебаниях (фрагмент «в») имеет место изменение валентного угла, образованного связями у общего атома, и незначительное изменение их длин. Деформационные колебания возникают при меньших затратах энергии, чем валентные колебания, и, следовательно, они проявляются в более длинноволновой области ( $< 1400 \text{ см}^{-1}$ ), имеют меньшую частоту и обозначаются буквой « $\delta$ ». Виды некоторых деформационных колебаний: ножничковые, маятниковые, веерные и крутильные показаны на рисунке 1.1.3.

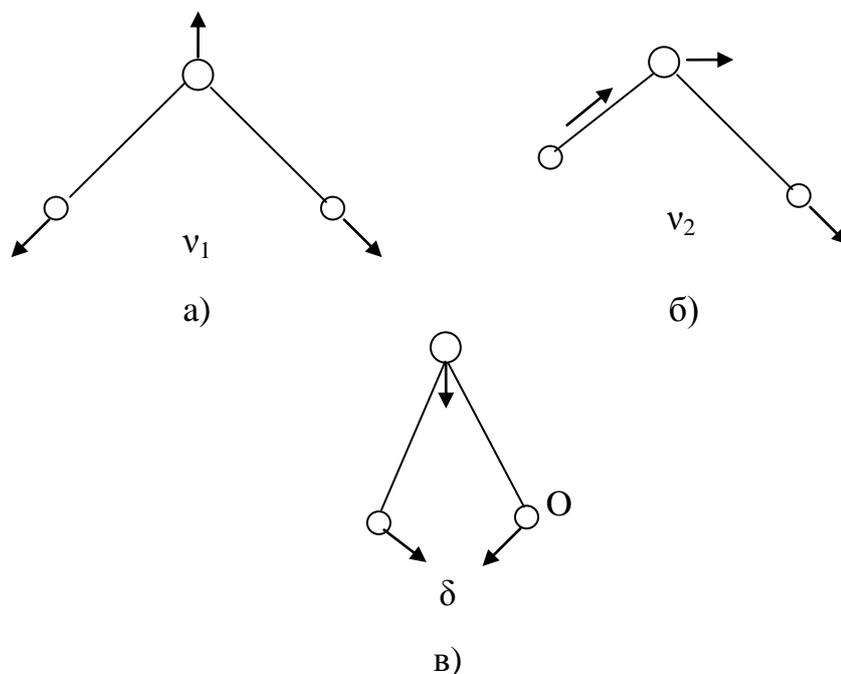


Рисунок 1.1.2 – Формы нормальных колебаний для трехатомной молекулы:

$\nu_1$  и  $\nu_2$  – симметричное и асимметричные валентные колебания;

$\delta$  – деформационное колебание

Для более сложных молекул, в которых одна из деформационно колеблющихся частей гораздо массивнее другой, деформационные колебания иногда описывают как *плоскостные* и *внеплоскостные*. В зависимости от природы колебания подразделяются на *скелетные* ( $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ), которые заключаются в одновременном изменении нескольких длин связей или валентных углов, и *колебания групп* ( $>1500\text{ см}^{-1}$ ). В области ближнего ИК-излучения проявляются в основном обертоны, а в дальнюю область ( $100\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) попадают практически только колебания углерод – металл.

Деформационные колебания					
Плоскостные				Внеплоскостные	
Ножничковые		Маятниковые		Крутильные	Веерные

Рисунок 1.1.3 – Различные типы деформационных колебаний: «+» – движение вперед в направлении, перпендикулярном плоскости; «-» движение в обратном направлении

Интенсивность излучения в ИК-спектрофотометрии обычно выражают как поглощение (А) в безразмерных единицах или пропускание (Т) светового потока в процентах. Полосы оцениваются ориентировочно как сильные (с), средние (ср) и слабые (сл). Колебательными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение ее дипольного момента. Например, HCl, H<sub>2</sub>O, но не Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и т.д.

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 этой особенности ИК-спектроскопия является полным и однозначным источником информации о составе и структуре вещества в любом агрегатном состоянии.

При изучении взаимодействия с ИК-излучением веществ различного химического строения (модельные соединения) было установлено, что многие атомные группы такие как –ОН, –NH<sub>2</sub>, –NO, >CO, а также определенные связи, такие как С–Н, С–С, С=С, С=О, характеризуются определенными частотами, мало отличающимися в различных соединениях. Такие частоты получили название *характеристических* или *групповых частот*. Это дает возможность установить соответствие между различными функциональными группами и свойственными им групповыми частотами.

Так, в непредельных углеводородах группы =С–Н и ≡С–Н могут быть

идентифицированы по частотам  $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и  $3340\text{--}3280\text{ см}^{-1}$ , а карбонильная группа ( $\text{C}=\text{O}$ ) – по поглощению в области  $1800\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ . Однако каждый класс карбонильных соединений дает полосы поглощения в своём, более узком интервале частот. Например, карбонильные группы сложных эфиров насыщенных кислот характеризуются полосами поглощения  $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ , ароматических эфиров –  $1730\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ , а альдегидов жирных кислот –  $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ . Важный класс соединений – аминокислоты, дают полосы поглощения, характерные для обеих функциональных групп:  $\text{C}=\text{O}$  – в области  $1600\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2$  – в области  $3130\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ .

Существенное влияние на положение и форму полосы поглощения оказывает наличие водородной связи. Это особенно сказывается на колебаниях ОН-группы, которая легко образует водородные связи с карбонильной, нитро- и некоторыми другими группами. Полоса колебаний ОН-группы, связанной водородной связью, шире и сдвинута в область более длинных волн по сравнению с полосой колебания «свободной» ОН-группы.

Исследования показали, что ИК-спектры индивидуальны как для каждого химического соединения, так и для некоторых атомных группировок. В зависимости от состава, строения и природы связей вещества его спектр отличается от спектров других веществ по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности. Возможность по спектру установить наличие определенных групп атомов, характер связей и тем самым судить о качественном составе и строении вещества используется в практической спектроскопии для качественного и количественного анализа.

Положение характеристических максимумов полос в электромагнитном спектре (*аналитический сигнал*) является важнейшей характеристикой любого вещества и определяется только его природой, не завися от концентрации. Поэтому при идентификации веществ используют спектральную ось абсцисс. 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 выделяют наиболее интенсивные полосы поглощения и сопоставляют их частоты с частотами, являющимися характеристическими для тех или иных функциональных групп, по данным справочных, корреляционных таблиц или атласов.

Для количественного анализа используют ось ординат, поскольку интенсивность полосы в соответствии с *законом Бугера-Ламберта-Бера* (см. Практическое руководство, Часть I, разд. 3.4) является функцией концентрации вещества. Концентрацию поглощающих ИК-излучение компонентов можно найти методом градуировочного графика, который строят по какой-либо характеристической полосе, или методом внутреннего стандарта.

Наличие тех или иных полос в определённой области спектра свидетельствует о наличии в молекуле соответствующих им функциональных групп. Однако ни одна группа не является в полной мере изолированной от колебаний остальной части молекулы. Это приводит к некоторым изменениям частот и интенсивности полос, зависящим от химического окружения функциональной группы. Так, при замене алкильных групп на более акцепторные частота поглощения будет повышаться. Введение в структуру молекулы более донорных заместителей приведет к понижению частоты колебаний.

В спектрах органических соединений могут присутствовать также полосы поглощения, которые нельзя отнести к конкретным колебаниям. Экспериментальный спектр может быть более богат полосами по сравнению с теоретическим. Это обусловлено наличием обертонов и возникновением *комбинационных*, или составных, полос, имеющих суммарную частоту  $\nu_1 + \nu_2$ , где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — частоты каких-либо фундаментальных колебаний молекулы. Частоты сложных полос могут представлять собой линейные комбинации частот различных валентных и деформационных колебаний. Если обертон или комбинационная полоса, например, совпадают по частоте с каким-либо фундаментальным колебанием, проявляется *резонанс Ферми*, который приводит к появлению двух полос поглощения примерно одинаковой интенсивности, в то время как ожидается наличие лишь одной фундаментальной полосы. Иногда число полос может уменьшаться вследствие того, что часть из них не проявляется вследствие наложения, совпадения с частотами других функциональных группировок.

### 1.1.2. Теоретические основы ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения

В последние десятилетия, наряду с традиционной абсорбционной инфракрасной спектроскопией, исследующей спектр излучения, прошедшего через образец, широкое распространение получил метод ИК-спектроскопии НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры, полученные методом НПВО, идентичны спектрам классической ИК-спектроскопии и содержат ту же информацию. Обладая всеми достоинствами и универсальностью традиционной инфракрасной спектроскопии, метод НПВО имеет существенные преимущества. Являясь неразрушающим, он позволяет проводить анализ с очень небольшими массами вещества, изучать материалы непрозрачные для ИК-излучения в различных агрегатных состояниях (растворы, гели, пасты, тонкие пленки, порошки, изучать действия косметики и лекарств на кожу человека «in vivo») и обходиться без процесса пробоподготовки,

Метод основан на многократном отражении инфракрасного луча (рисунок 1.1.4) на границе раздела двух фаз – кристалла НПВО и исследуемого образца, который прижимается к кристаллу специальным фиксирующим устройством.

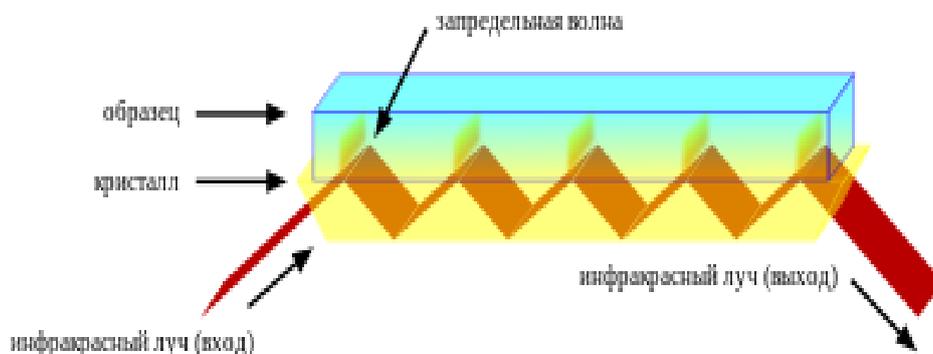


Рисунок 1.1.4 – Схематическое представление хода монохроматического луча ИК-излучения в кристалле НПВО

Технической особенностью получения спектров методом НПВО является нахождение исследуемого образца в тесном контакте с поверхностью элемента НПВО, которая является совершенным зеркалом и оптически менее плотной средой. Интенсивность света, многократно отраженного поверхностью элемента и возвращенного обратно в плотную среду, фиксируется на выходе из кристалла. Нарушение полного внутреннего отражения от границы раздела сред происходит вследствие частичного поглощения света в слое исследуемого образца.

Спектры отражения полностью совпадают со спектрами пропускания образцов. Однако качество получаемых спектров НПВО очень зависит от качества контакта между кристаллической призмой и образцом. Типичными материалами для изготовления элементов НПВО служат: плавленый кварц  $\text{SiO}_2$ , сапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хлорид серебра  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ , селенид цинка  $\text{ZnSe}$ , теллурид  $\text{CdTe}$ , алмаз.

Для получения спектра пробы необходимо при одинаковых условиях зарегистрировать спектр сравнения и спектр исследуемого образца. Спектр сравнения, в данном случае, представляет собой спектр излучения теплового источника, на который накладывается спектр поглощения атмосферного воздуха: паров воды ( $\sim 3700, 1500\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$ ), углекислого газа ( $\sim 2350 \text{ см}^{-1}$ ) и др. веществ, возможно находящихся в атмосфере. Те же полосы регистрируются и в спектре пробы, однако при вычитании одного спектра из другого, в результирующем спектре остаются только полосы пробы.

#### *Физические основы метода НПВО.*

При попадании электромагнитного излучения на границу раздела между двумя веществами с различными показателями преломления  $n_2 > n_1$  из оптически более плотной среды ( $n_2$ ), возникают преломленный и отраженный лучи (рисунок 1.1.5, а) под углами, которые подчиняются *закону Снеллиуса*:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi.$$

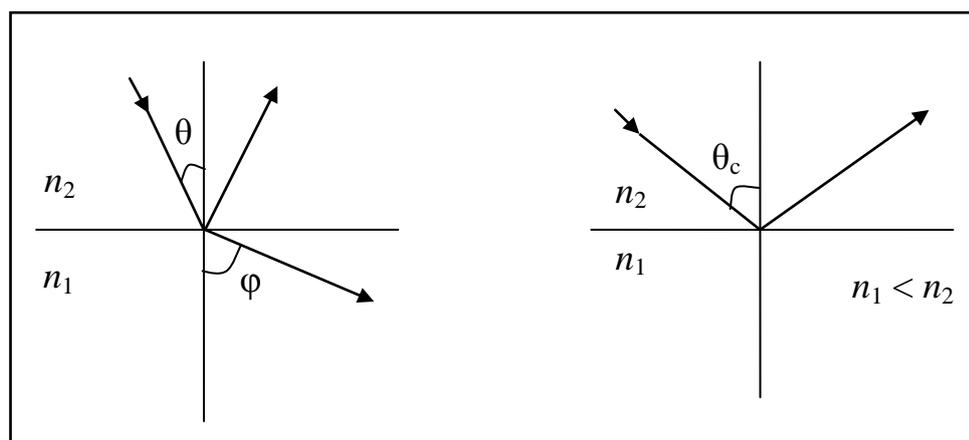


Рисунок 1.1.5 – Ход лучей на границе раздела двух оптических сред

При увеличении угла падения ( $\theta$ ) до некоторой величины  $\theta_c$ , угол преломления  $\varphi$  возрастает до  $90^\circ$  и излучение через границу раздела двух сред не проникает. Угол  $\theta_c$  называется критическим углом и при  $\theta \geq \theta_c$ , происходит полное внут-

ренное отражение (рисунок 1.1.5, б). Критический угол, вычисляемый по формуле:

$$\theta_c = \arcsin (n_2/n_1),$$

представляет собой угол падения, при котором угол преломления составляет  $90^\circ$ . Вариант НПВО спектроскопии осуществляется в том случае, когда свет падает на границу раздела этих сред под углом больше критического. Часть падающего излучения проникает в образец и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн. В результате это отражение оказывается не полным, а нарушенным полным внутренним отражением.

С середины 60-х годов классические спектрометры с призменными или решетчатыми монохроматорами начали вытесняться приборами нового поколения – на основе интерферометров с использованием преобразования Фурье, и к настоящему времени этот процесс практически завершился. Фурье спектрометры являются однолучевыми приборами и не нуждаются в серии стандартов для градуировки шкалы длин волн. При высокой чувствительности, точности и информативности они позволяют расширить возможности количественного и качественного анализа, проводя сканирование исследуемого объекта с малым шагом в широком диапазоне частот.

В основе оптической системы многих Фурье-спектрометров лежит схема интерферометра Майкельсона (1880 г.), хотя разработаны и другие схемы. Его ключевыми элементами являются три зеркала (рисунок 1.1.6).

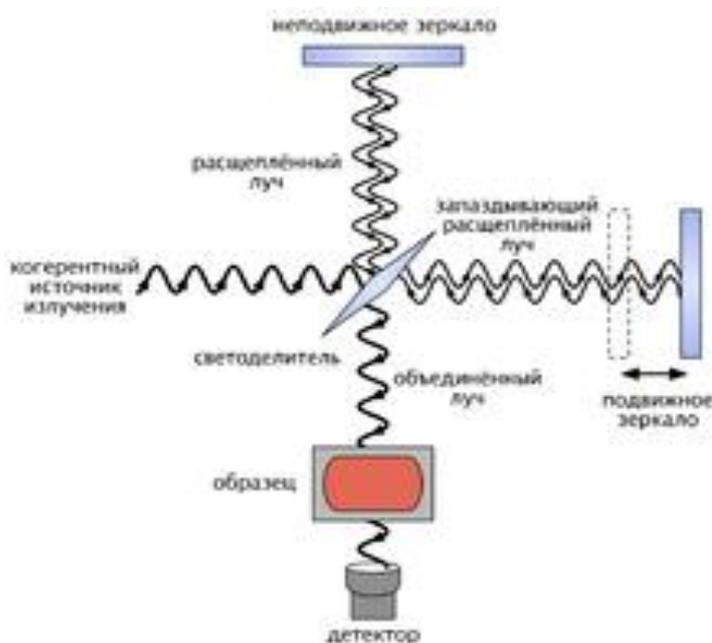


Рисунок 1.1.6 – Оптическая система интерферометра Майкельсона

Светоделительное зеркало делит пучок излучения на две части, одна из которых отражается от неподвижного зеркала, а вторая — от подвижного (сканера). Оба отражённых пучка затем снова попадают на светоделительное зеркало, где объединяются, падают на образец и направляются на детектор. Подвиж-

ное зеркало призвано создавать разницу оптического пути (разность хода) для двух пучков света. При разности хода в  $(n+1/2)\times\lambda$  проходящие пучки взаимно уничтожаются, а отражённые, напротив, усиливаются.

В результате получается *интерферограмма* — график зависимости интенсивности зарегистрированного излучения от разности пути, которая и содержит всю спектральную информацию о падающем на детектор пучке. Далее полученная интерферограмма пересчитывается в инфракрасный спектр. Превращение интерферограммы в спектр требует большого объема вычислительной работы. Метод получил распространение благодаря разработке алгоритма быстрого Фурье-преобразования интерферограммы в ИК-спектр на ЭВМ, применение которого позволило увеличить скорость обработки данных.

Все ИК-спектральные приборы (см. Практическое руководство, Часть I раздел 3.4), независимо от конструкции имеют общие элементы: источник излучения, оптическую систему, приемник излучения, систему усиления электрического сигнала, обработки и графической регистрации полученных данных. Кроме того, в программном обеспечении современных приборов реализована возможность поиска и идентификации вещества с помощью библиотек ИК-спектров, основанная на сравнении с ИК-спектрами известных объектов.

### 1.1.3. Примеры практического применения метода ИКС НПВО

Метод ИК-спектроскопии НПВО нашел широкое применение при проведении исследований полимерных материалов, оптических волокон, лакокрасочных покрытий, смазочных материалов, при исследовании строения и состава полупроводниковых материалов, минералов, наркотических средств, биологических объектов и живых клеток. Быстродействующие ИК-спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстро протекающих химических реакций.

Основное предназначение ИК-спектроскопии в исследовании функционального состава веществ. Наиболее эффективен метод применительно к изучению синтетических и природных органических веществ и материалов. С помощью стандартных программ обеспечения спектр можно получить в координатах «поглощение – волновое число», что важно при проведении количественных измерений и контроле изменения интенсивности характеристических полос в серийных анализах.

#### 1. Органические соединения.

На примере ИК-спектров этанола разной концентрации и глицерина, приведенных на рисунке 1.1.7, показаны области проявления валентных колебаний  $\text{C-H}_n$ -группировок. В молекуле 95 % (1) этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) присутствует группа  $-\text{CH}_3$  ( $2973 \text{ см}^{-1}$ ), в молекуле глицерина (3) –  $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$  ее нет, но наблюдаются две четко выраженные полосы, принадлежащие  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}$ -группам ( $2936$  и  $2891 \text{ см}^{-1}$ ).

С другой стороны глицерин имеет в своей структуре три  $\text{OH}$ -группы, а этанол – одну. Этот факт появляется в более высокой интенсивности высокочастотной полосы ( $3292 \text{ см}^{-1}$ ) глицерина. Однако разбавление этанола (2) приво-

дит к увеличению данной полосы и коротковолновому сдвигу максимума (3347  $\text{cm}^{-1}$ ). При этом заметно снижаются полосы, принадлежащие  $-\text{CH}_n$ -группировкам (2980–2883  $\text{cm}^{-1}$ ). Полосы во всех трех спектрах в области 1666–1637  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат деформационным колебаниям связанных ОН-групп молекул воды.

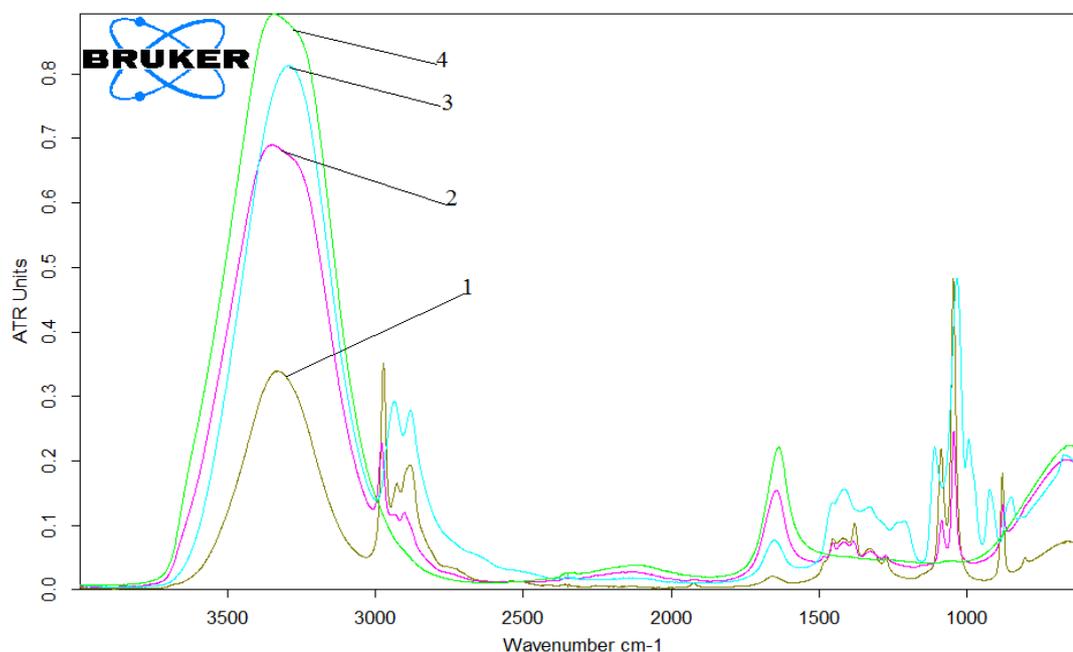
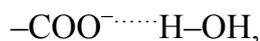


Рисунок 1.1.7 – ИК-спектры этанола: 95% (1) и 40% (2); глицерина (3) и дистиллированной воды (4)

Для сравнения кривой (4) представлен спектр дистиллированной воды с максимумами, отвечающими валентным (3338  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационным (1637  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаниям ОН-групп ее молекул. В более низкочастотной области проявляются деформационные колебания СН, ОН-групп разных типов, а также валентные колебания связей С–О (1110–1085  $\text{cm}^{-1}$ ) и С–С (1033–1045  $\text{cm}^{-1}$ ).

Для многих органических соединений, содержащих в своей структуре карбонильные группировки С=О, типично их проявление в виде характеристических полос в области (1750–1535  $\text{cm}^{-1}$ ). На рисунке 1.1.8 приведены спектры двух образцов акриловой кислоты (АК) –  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  разного качества. Первое, что обращает на себя внимание, это наличие в спектре образца №1 широкой высокочастотной полосы с максимумом при 3418  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями ОН-групп молекул воды, связанных водородной связью с карбонильной группой карбоксилат-иона



возникшего в результате повышения степени диссоциации АК:



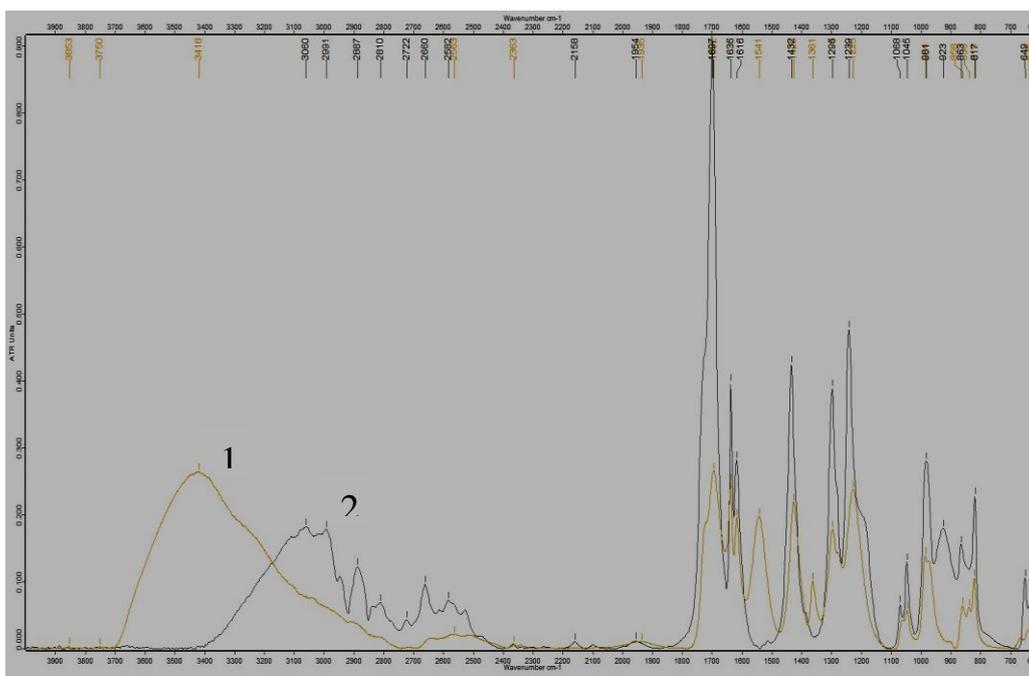
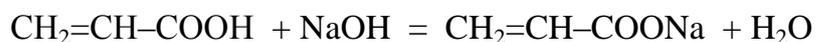


Рисунок 1.1.8 – ИК спектры двух образцов АК разного качества

Его присутствие в составе данного образца регистрируется наличием полосы  $1541\text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в спектре образца №2. В спектрах обоих образцов наблюдается полоса  $1697\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая карбонилу карбоксильной группы ( $-\text{COOH}$ ) акриловой кислот. Ее интенсивность в спектре второго образца много выше.

## 2. Полимеры на основе акриловой кислоты.

Рисунки 1.1.9–1.1.12 дают представление об аналитических возможностях метода НПВО при исследовании твердых и жидких систем полимеров на основе акриловой кислоты. В данной работе объектами исследования являлись растворы реакционных систем, в зависимости от степени нейтрализации АК, и измельченные сухие гидрогели сшитого полиакрилата натрия. Общий вид спектральных кривых серии реакционных растворов акриловой кислоты с разной степенью нейтрализации (0 – 100%) 14 н раствором едкого натра:



приведен на рисунке 1.1.9. Увеличение степени нейтрализации (показано стрелкой) акриловой кислоты в исследуемых системах, как следует из уравнения реакции и характера изменения спектров, сопровождается снижением содержания карбонильных групп ее карбоксилатов ( $-\text{COOH}$ ), повышением количества  $=\text{C}=\text{O}$  группировок акрилата натрия ( $-\text{COONa}$ ) и воды.

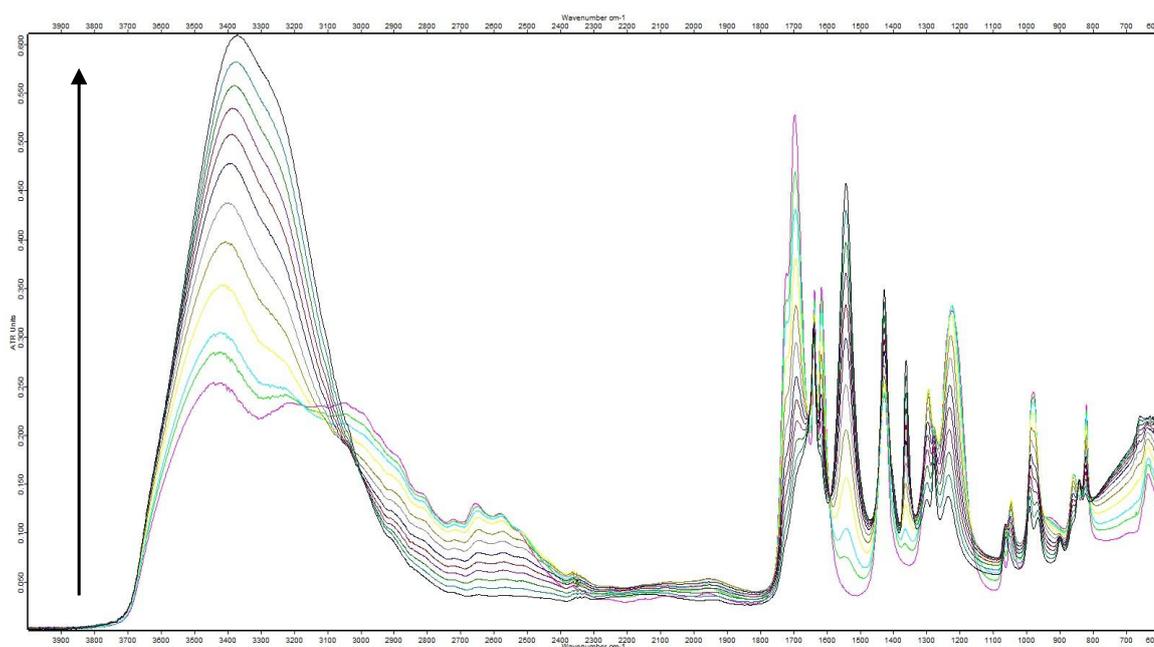


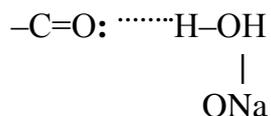
Рисунок 1.1.9 – ИК-спектры НПВО растворов реакционных систем полиакрилата натрия с разной степенью нейтрализации акриловой кислоты в координатах  $A = f(\nu, \text{см}^{-1})$

Результаты обработки ИК-спектров, приведенные на рисунке 1.1.10, иллюстрируют противоположное направление изменения содержания карбонильных группировок АК и акрилата.



Рисунок 1.1.10 – Зависимость интенсивности полос в спектрах растворов реакционных систем от степени нейтрализации АК: 1 – карбонил карбоксилата ( $1692 \text{ см}^{-1}$ ); 2 – карбонил акрилата ( $1542 \text{ см}^{-1}$ ); 3 – валентные колебания ОН-групп молекул воды, связанных с акрилатом ( $3418 \text{ см}^{-1}$ ).

Синхронно с увеличением количества акрилата натрия растет интенсивность полосы ОН-групп воды ( $3418\text{ см}^{-1}$ ), связанных с его карбонилем:



Процесс полимеризации приводит к заметному изменению характера кривых для АК (1) и акрилата (2), указывая на то, что интенсивность его резко возрастает в системах со степенью нейтрализации раствором едкого натра свыше 50 % (рисунок 1.1.11).

О неоднозначности механизма полимеризации говорит и кривая (3), описывающая изменение содержание СН-группировок при двойной связи ( $>\text{C}=\text{CH—}$ ), также указывая на их убывание в исследуемых полимерных композициях с 60 %-ным содержанием щелочи. Подтверждением этому является присутствие в спектрах очень слабой полосы изолированной кратной связи  $\text{C}=\text{C}$  в области  $657\text{ см}^{-1}$ . Наиболее эффективно полимеризация сшитого акрилата натрия протекает при 80–90 % нейтрализации АК.



Рисунок 1.1.11 – Изменение интенсивности полос поглощения в спектрах сухих измельченных образцов полиакрилата натрия в зависимости от степени нейтрализации АК:  
1 –  $1731\text{ см}^{-1}$ ; 2 –  $1540\text{ см}^{-1}$ ; 3 –  $3044\text{ см}^{-1}$ .

На рисунке 1.1.12 приведены ИК-спектры поверхности образцов сухих измельченных гидрогелей полиакрилата натрия и полиакриламида ( $\text{CH}_2=\text{CH—CONH}_2$ ), полученных в формате пропускания (Т, %). Их анализ показывает, что широкая высокочастотная полоса в спектре полиакрилата представлена колебаниями гидроксильных групп связанных молекул воды, маскирующие азотсодержащие функционалы технологических компонентов.

Спектр полиакриламида в этой области представлен парой полос ( $3332$  и  $3189\text{ см}^{-1}$ ) разной интенсивности, которой отвечают валентные колебания первичных аминов, соответственно, свободных и связанных. Валентные колебания  $\text{—CH}_n$  группировок всех участников обеих полимерных композиций регистрируются в составе полос  $2938\text{—}2775\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре гидрогеля полиакрилата

натрия карбонилы в составе карбоксила и карбоксилата поглощают при  $1657\text{ см}^{-1}$  и  $1544\text{ см}^{-1}$ . Причем интенсивность полосы поглощения  $\text{C}=\text{O}$  карбоксилатной группировки существенно выше (акриловая кислота нейтрализована на 90 %).

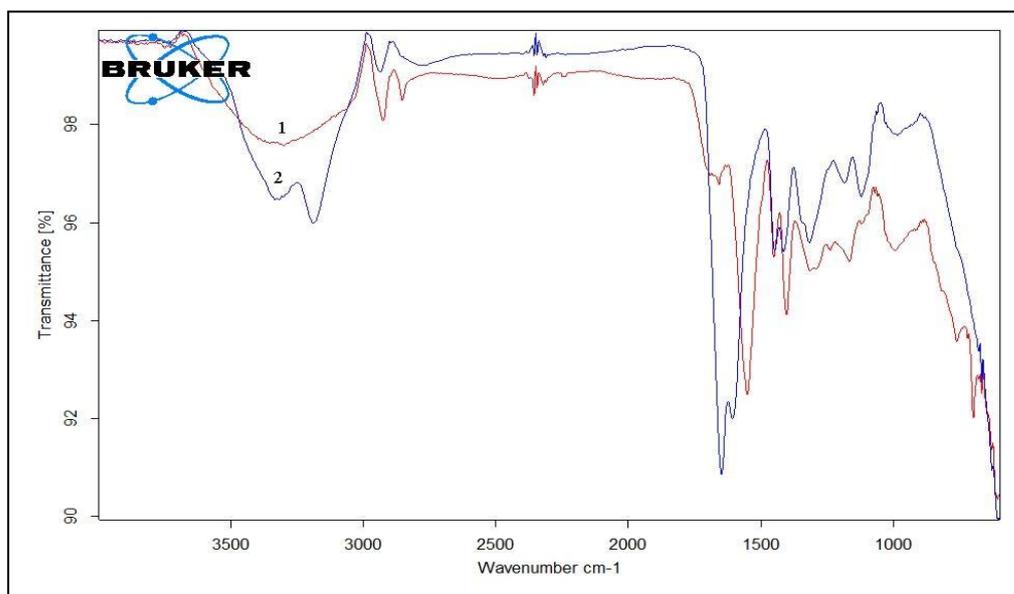


Рисунок 1.1.11 – ИК-спектры сухих измельченных образцов гидрогелей полиакрилата натрия (1) и полиакриамида (2)

Напротив, в спектре полиакриламида сформирован дублет высокой интенсивности, в котором доминирует полоса  $\text{C}=\text{O}$  карбоксила, указывающая на имеющий место кислотный гидролиз аминных группировок:



Кроме того, в его спектре отмечен разнонаправленный сдвиг двух полос карбонильных групп (низкочастотный –  $1648\text{ см}^{-1}$  для карбоксила и высокочастотный –  $1605\text{ см}^{-1}$  для карбоксилата), что приводит к их сближению. Небольшой ( $9,13\text{ см}^{-1}$ ) низкочастотный сдвиг карбонила карбоксильной группы говорит о снижении акцепторной способности его кислорода.

### 3. Биологические материалы.

В качестве примеров при исследовании биологических материалов животного происхождения выбраны мышечная ткань свинины и топленые жиры – свиной и молочный, объектом исследования растительного происхождения являлось льняное масло.

Как известно, мышечная ткань животного происхождения – это сложный многокомпонентный материал, содержащий множество различных белков, липидов, углеводов и пр. Соотношение компонентов и химический состав их строительных блоков зависят от анатомической локализации мышечной ткани, возраста животного, пола, породы, рациона кормления и др. Все это вносит определенные затруднения при интерпретации полученных данных, поскольку незави-

симо от класса компонента одноименные функциональные группировки будут проявляться в одном и том же частотном интервале.

Кривой (1) на рисунке 1.1.12 представлен ИК-спектр измельченной мышечной ткани свинины. В высокочастотной области (широкая интенсивная полоса с максимумом  $3350\text{ см}^{-1}$ ) могут присутствовать колебания  $\text{OH-}$  и  $\text{NH}_n$ -группировок всех водорастворимых и нерастворимых составных частей их содержащих, в том числе и гидроксилы воды. Группировки  $\text{CH}_n$ - и  $\text{C=O}$  также всех компонентов будут проявляться в области  $3050\text{--}2850$  и  $1750\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ , соответственно.

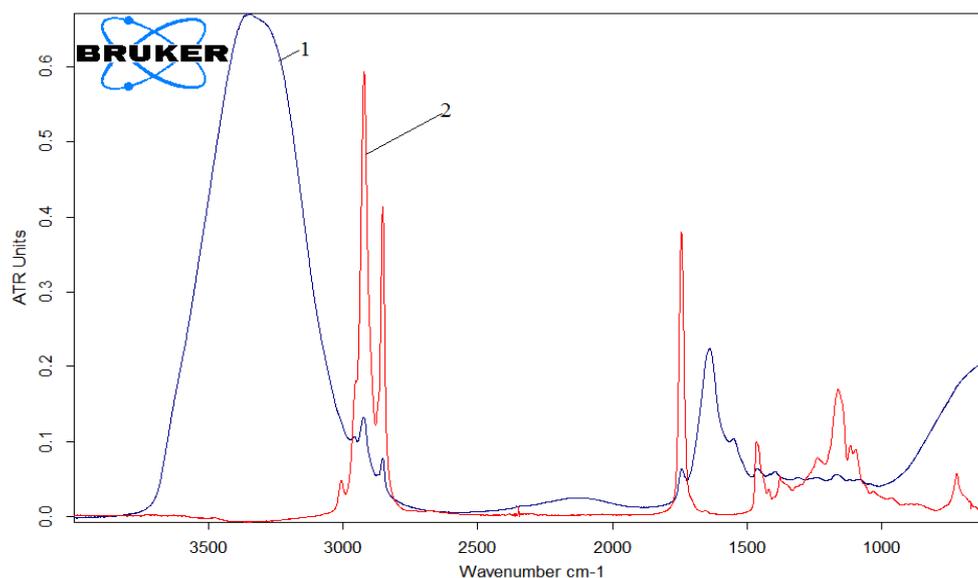


Рисунок 1.1. 12 – ИК-спектры измельченной мышечной ткани свинины (1) и топленого свиного жира (2).

Выделение липидов в виде топленого жира (2), в котором отсутствует вода и амиды, позволяет отметить отсутствие в его спектре высокочастотной полосы ( $>3050\text{ см}^{-1}$ ) и наличие очень интенсивных узких полос ( $2921$  и  $2852\text{ см}^{-1}$ ), где поглощают  $\text{CH}$ -группировки жирных кислот, являющихся строительными блоками жиров и масел. Эти же полосы, но малой интенсивности присутствуют в спектре мышечной ткани. Полоса  $1743\text{ см}^{-1}$ , также присутствующая в спектрах обоих образцов, принадлежит карбонильным группировкам жирных кислот липидов. Интенсивность ее в спектре жира много выше. За полосу  $1638\text{ см}^{-1}$  в спектре мышечной ткани ответственны деформационные колебания  $\text{OH-}$  групп молекул воды.

Жидкая консистенция масел растительного происхождения обусловлена наличием в них большого количества жирных моно- и полиненасыщенных кислот, содержащих кратные связи ( $>\text{C}=\text{C}<$ ). В твердых животных жирах преобладают насыщенные жирные кислоты с одинарными  $\text{C-C}$ -связями.

На рисунке 1.1.13 приведены спектры молочного топленого жира и растительного масла, из которого видно, что качественно они в основном близки. В областях  $3010\text{--}2853\text{ см}^{-1}$  и  $1743\text{ см}^{-1}$  поглощают, соответственно,  $\text{CH}_n$ - и  $\text{C=O}$ -группы жирных кислот.

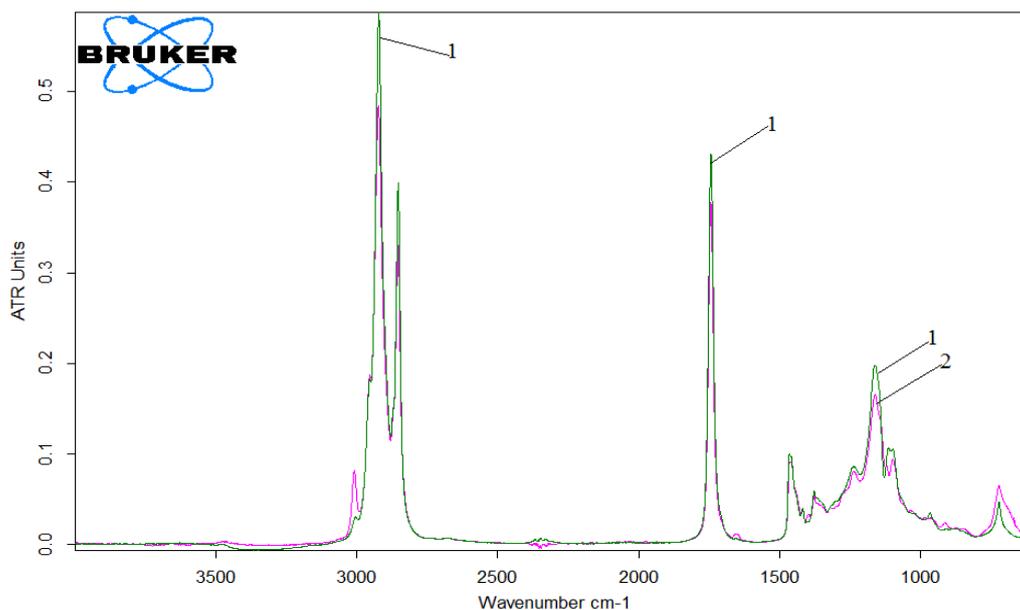


Рисунок 1.1.13 – ИК-спектры молочного жира (1)  
и льняного масла (2)

Основное, хотя и слабо проявленное, различие можно отметить в области полосы при  $3008\text{ см}^{-1}$ , ответственную за колебание СН-групп при двойной связи ( $=\text{CH}-$ ), интенсивность которой в спектре льняного масла несколько выше. Кроме того, в его спектре отмечается очень слабая полоса  $1654\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -связей. Полосы  $1465$ ,  $1377$  и  $1237$ , присутствующие в спектрах обоих образцов, принадлежат разным типам деформационных колебаний  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп. Следует отметить, что полоса  $721\text{ см}^{-1}$  (деформационные маятниковые колебания группы  $\text{CH}_2$ ) наблюдается в спектрах жиров и масла, но не проявлена в спектре мышечной ткани.

### Контрольные вопросы

1. Какое физическое явление является основой спектральных методов, используемых в ИК-области электромагнитного спектра?
2. Дайте определение понятиям: нормальные, валентные, деформационные колебания, обертоны. Их классификационные признаки.
3. Что понимают под термином «групповые частоты»?
4. В чем отличие классической абсорбционной ИК-спектроскопии от ИК-спектроскопии НПВО.
5. Физические основы метода ИК-спектроскопии НПВО.
6. Закон Снеллиуса.
7. Закон Бугера–Ламберта–Бера.
8. Что такое критический угол падения луча излучения?
9. Основные узлы ИК-спектральных приборов и их назначение.
10. В чем особенности и преимущества Фурье-спектрометров.
11. Практическое применение метода НПВО. Примеры.

## **Работа № 1**

### **Исследование свойств поверхности твердых веществ и жидких систем методом ИКС НПВО (задание выдается преподавателем)**

В данной работе студентам предлагается получить спектры отражения поверхности в ИК-области для серии твердых образцов или жидких систем с варьируемым параметром (дисперсность, температура обработки, соотношение компонентов, условия синтеза и пр.). Работа знакомит студентов с возможностями метода ИКС НПВО при исследовании материалов разной природы и назначения в зависимости от технологических условий их получения, границами применения метода, правилами интерпретации полученных данных и принципами работы современных Фурье-ИК спектрометров.

#### **Прибор и вспомогательные материалы**

Фурье–ИК спектрофотометр «Tensor 37» фирмы Bruker  
Этанол медицинский  
Кисточка  
Пипетка и шпатель – для отбора жидких и сухих проб.  
Ватные диски  
Фильтровальная бумага

#### **Выполнение работы**

1. Ознакомиться с основными элементами спектрометра Tensor-37, с интерфейсом управления функциями спектрометра и обработки результатов измерений. Под руководством преподавателя (или сотрудника практикума) подготовить прибор к работе согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*).



Рисунок 1.1.10 – Общий вид Фурье-ИК спектрофотометра «Tensor 37»

2. Запустить программу управления прибором “OPUS”, установить рабочий диапазон волновых чисел и требуемое разрешение.

3. Открыть крышку кюветного отделения (рисунок 1.1.10), протереть предметный столик с кристаллом НПВО спиртом и записать нулевую линию относительно воздуха. ИК-спектрометр Tensor-37 работает в одноканальном режиме. Это означает, что для получения спектра пропускания исследуемого образца вначале регистрируют так называемый “спектр сравнения” (спектр излучения источника и поглощения атмосферы) при отсутствии образца в кюветном отделении.

4. Создать файл для записи спектра образца.

5. Поместить исследуемый образец на кристалл и зафиксировать его прижимным устройством, если образец твердый (компактный или дисперсный).

6. Провести запись спектра и сохранить его. «Спектр сравнения» автоматически вычитается спектрометром из спектра образца. Создать файл для записи спектра следующего образца.

7. Очистить предметный столик с кристаллом, протереть его спиртом, поместить следующий образец на кристалл и повторить действия согласно п.п. 5–7.

8. По окончании работы распечатать спектры на принтере и представить результаты их обработки в графическом виде –  $A = f(\nu, \text{см}^{-1})$ .

9. Провести интерпретацию полос поглощения на основании справочной таблицы в Приложении А.1.

10. При необходимости построить зависимости изменения интенсивности характеристических полос поглощения (или гистограмму) от варьируемого параметра, согласно полученному заданию.

11. Обсудить и проанализировать полученные данные. Сделать выводы по проделанной работе.

12. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

## **1.2. Электронная спектроскопия диффузного отражения в Уф- и видимой областях электромагнитного спектра**

Метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) – это один из методов, широко применяемых при исследовании поверхности твердых веществ и тел без их разрушения. Метод основан на изучении и практическом применении явления диффузного отражения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях электромагнитного спектра. С точки зрения природы и механизма электронных переходов в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. В обоих случаях в энергетических процессах, лежащих в основе метода, принимают участие электроны наружных оболочек атомов. Валентные электроны, тем не менее, достаточно прочно удерживаются ядром, и для их возбуждения требуются большие энергии, а, следовательно, и электромагнитное излучение малых длин волн (120–750 нм). Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом.

При получении электронных спектров методом ЭСДО измеряется интенсивность монохроматического света, избирательно диффузно отраженного от поверхности твердого вещества.

### 1.2.1. Элементы теории метода ЭСДО

Отраженный свет – это, в основном, диффузный свет, то есть рассеянный во всех направлениях. Свет не отраженный является поглощенным. Избирательное поглощение светового потока при возбуждении электронной системы поверхности твердого тела снижает его отражательную способность в соответствующем интервале длин волн электромагнитного спектра.

Количественной характеристикой отражающей способности поверхности является коэффициент диффузного отражения  $R_\lambda$ , представляющий соотношение интенсивностей отраженного ( $I$ ) и падающего ( $I_0$ ) монохроматического света:

$$R_\lambda = I/I_0.$$

Теоретически взаимосвязь концентрации ( $C$ ) поглощающих частиц и величины  $R_\lambda$  устанавливается уравнением Кубелки-Мунка:

$$F = (1-R_\lambda)^2/2 R_\lambda = \varepsilon_\lambda C/l,$$

где  $F$ - функция Кубелки-Мунка,  $\varepsilon_\lambda$  –молярный коэффициент поглощения. Из данного уравнения видно, что функция  $F_\lambda$  линейно связана с концентрацией определяемого вещества, что для количественных измерений делает его аналогом уравнения Бугера-Ламберта-Бера.

Спектральная кривая поверхности твердого образца может быть представлена, как спектр отражения, то есть в виде функции

$$R_\lambda = f(\lambda).$$

Однако поскольку считается, что свет, не отраженный от поверхности твердого вещества, является избирательно поглощенным, на практике спектральную кривую чаще выражают через зависимость оптической плотности (поглощения) –  $A_\lambda$  от длины волны,

$$A_\lambda = f(\lambda),$$

– то есть, спектр поглощения, полученный в отраженном диффузно рассеянном свете. При этом коэффициенты отражения переводят в поглощение по формуле

$$A_\lambda = \lg(100/R_\lambda)$$

или, используя справочные таблицы. Спектр поглощения вещества может иметь несколько максимумов – полос поглощения, каждая из которых соответствует различным типам электронных переходов.

Метод ЭСДО в аналитической практике используется в двух вариантах. Первый – это получение электронных спектров адсорбированных веществ, снятых в отраженно-рассеянном монохроматическом свете относительно носителя

(адсорбента) с целью исключения его мешающего влияния на спектр адсорбата. В качестве носителя в большинстве случаев применяют мелкодисперсные органикополимерные сорбенты, пенополиуретаны, кремнезем, целлюлозу и другие.

Второй вариант, – это получение электронных спектров поверхности твердых веществ относительно поверхности эталонного образца с известным коэффициентом отражения. В качестве эталонов в методе ЭСДО применяют твердые вещества, обладающие практически 100 % отражательной способностью во всем оптическом диапазоне длин волн. Наиболее пригодным в качестве базового эталона для этих целей является оксид магния, свеженапыленный на подложку или в виде свежееотожженного мелкодисперсного порошка, у которого коэффициент отражения равен 0,97-0,98. Основным недостатком MgO является нестабильность оптических свойств его поверхности во времени. Поэтому на практике удобнее пользоваться вторичными эталонами, прокалиброванными по MgO, такими, например, как молочное стекло или спектролон.

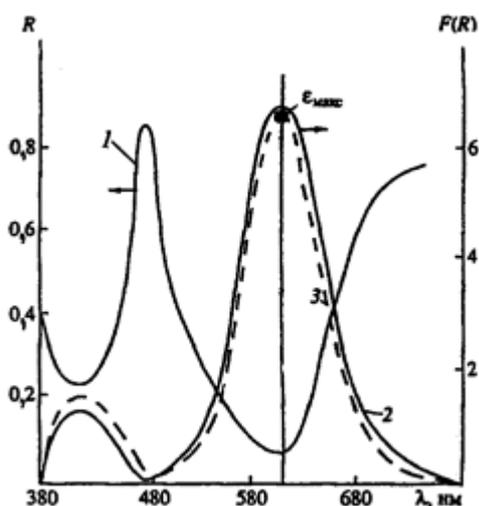


Рисунок 1.2.1 – Спектры отражения (1) и поглощения (2) малахитового зеленого, адсорбированного на поверхности кремнезема и спектр поглощения водного раствора красителя (3).

Содержание красителя –  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/г,  
 $\square_{\max} = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

На рисунке 1.2.1 показаны спектры отражения (1) и поглощения (2) малахитового зеленого, адсорбированного на поверхности кремнезема. Кривой 3 представлен спектр поглощения этого же красителя в водном растворе. Концентрация красителя в растворе и на поверхности кремнезема одинакова. Спектры поглощения малахитового зеленого, полученные в разных условиях, как следует из сопоставления кривых 2 и 3, идентичны, поскольку обусловлены природой вещества.

### 1.2.2. Природа электронного спектра поглощения

Поглощение электромагнитного излучения, – это уменьшение энергии световой волны при передаче ее для возбуждения электрона с основного на более высокий энергетический уровень. Процесс реализуется в том случае, если квант возбуждающего излучения ( $h\nu$ ) соответствует разности энергий ( $E$ ) между этими двумя уровнями облучаемого вещества:

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

Каждый электронный переход характеризуется собственной энергией и вероятностью перехода. Последняя оказывает влияние на интенсивность поглощения.

Для характеристики электронных переходов, определяющих оптические свойства вещества, в настоящее время используется *классификация Каши*, в основу которой положен тип молекулярных орбиталей (МО), принимающих участие в переходе. Молекулярная орбиталь рассматривается как линейная комбинация атомных орбиталей. Такая комбинация дает связывающую МО ( $\downarrow\uparrow$ , электроны с антипараллельными спинами, нормальное состояние) и разрыхляющую МО ( $\uparrow\uparrow$ , электроны с параллельными спинами, возбужденное состояние, обычно отмечается звездочкой).

Переходы обозначают при помощи орбиталей исходного и конечного состояний электронов. В зависимости от строения, молекула может содержать пять типов молекулярных орбиталей:  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  и  $n$ , из которых  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали являются связывающими. Связывающим орбиталям соответствуют разрыхляющие (антисвязывающие) –  $\sigma^*$  и  $\pi^*$  (рисунок 1.2.2).

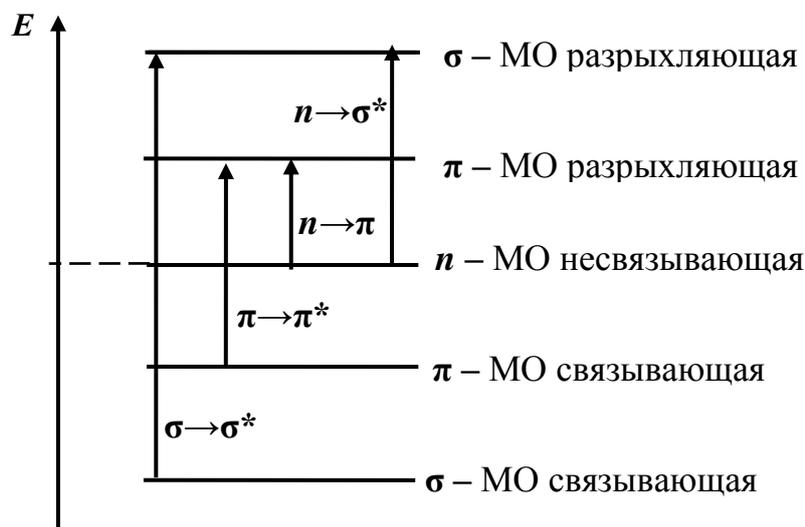


Рисунок 1.2.2 – Типы основных электронных переходов (по классификации Каши)

Молекулы, содержащие гетероатомы с неподелёнными электронными парами (O:, N:, S: и др.), имеют также  $n$ -орбитали несвязывающих пар электронов. В результате между пятью разновидностями молекулярных орбиталей реализуются четыре типа энергетических переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ .

Однако далеко не все переходы, формально кажущиеся возможными, осуществляются в действительности. Существуют так называемые *правила отбора*, определяющие *разрешенные* и *запрещенные* переходы. Эти правила учитывают в основном симметрию молекулы, а также электронную симметрию основного и возбужденного состояний. Запрещены переходы, при которых происходит изменение спина электрона (направления вращения электрона вокруг собственной оси). Интенсивность поглощения разрешенных переходов обычно вы-

сока – молярный коэффициент поглощения достигает тысяч, а иногда и сотен тысяч единиц. Тогда как для запрещенных переходов его значение составляет десятки, реже – сотни единиц.

Разрешенными являются  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы, их полосы характеризуются высокой интенсивностью. Однако эти переходы находятся в области дальнего (вакуумного) ультрафиолета и малодоступны для аналитических целей. Их относительные энергетические уровни и сравнительные возможные энергии переходов представлены на рисунке 1.2.2, из которого следует, что наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . То есть для возбуждения электронов наиболее прочной  $\sigma$ -связи необходимы кванты света минимальной длины.

Переходы  $n \rightarrow \pi^*$ , запрещенные (маловероятные) по правилам орбитальной симметрии, всё же реализуются и проявляются в УФ и видимой областях электронных спектров в виде полос малой интенсивности. Это самые длинноволновые переходы, требующие наименьшей затраты энергии. Полосы  $n \rightarrow \pi^*$  переходов обычно находятся в области, не закрытой полосами других переходов ( $\lambda_{\max} > 250$  нм), что позволяет их наблюдать, несмотря на малую интенсивность. Практическое значение имеют переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ , поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон приборов.

Как правило, «рабочий» диапазон в электронной спектроскопии составляет 200–750 нм. Область ультрафиолета, где поглощают все органические вещества, – 200–380 нм. Длины волн менее 190 нм малопригодны для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха – кислород и азот. Для исследований в интервале длин волн 120–190 нм существуют спектральные приборы с вакуумными камерами, они сложны и редко используются в обычной лабораторной практике. Для волн более 200 нм воздух прозрачен, что делает ближнюю ультрафиолетовую и видимую области удобными для исследований, особенно органических соединений.

Появление полосы поглощения в спектре исследуемого вещества обязано *хромофору* – структурной группе в его составе, которая обуславливает избирательное поглощение света (Приложение А.2). Обычно это группы, содержащие кратные связи:  $C=C$ ,  $C \equiv C$ ,  $C=O$ ,  $N=N$ ,  $N=O$ , системы  $C=C-C=O$ , ароматическое ядро. Насыщенная группа в органическом соединении ( $Alk$ ,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-Hg$ ), присоединение которой к хромофору может изменять положение (*батохромный, гипсохромный сдвиги*) и интенсивность (*гиперхромный, гипохромный эффекты*) полосы поглощения последнего в спектре, получила название *ауксохрома*.

Переход электронов, участвующих в образовании химической связи, в более высокое энергетическое состояние проявляется, как правило, в *батохромном* смещении полосы поглощения (в длинноволновую область). Переход в более низкое энергетическое состояние, напротив, приводит к *гипсохромному* сдвигу – в коротковолновую область шкалы длин волн. Направление сдвига связано с природой взаимодействующих частиц.

УФ-спектр органического вещества *характеристичен*, так как поглощение определяется только собственным хромофором и его ближайшим окружением. То есть одна и та же хромофорная группировка проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и в самых сложных молекулах.

Наличие в спектрах характеристических полос поглощения позволяет обнаружить в веществе определенные группировки-хромофоры, что дает прекрасную возможность для количественного анализа веществ, содержащих такие функциональные группы.

Интерпретация и анализ ультрафиолетовой части спектров чрезвычайно сложны и это в значительной мере связано с наложением полос, обусловленных близкими по энергии электронными переходами, принадлежащими соединениям разных классов. Отдельные компоненты веществ могут иметь несколько полос поглощения разной интенсивности в области и на фоне значительного суммарного поглощения, вызванного возбуждением  $\pi$ -электронов углерода, азота, кислорода (190-230 нм), входящих в состав, например, основных веществ всех биоматериалов. Кроме того, поглощение многих хромофоров зависит от pH среды. Так сульфгидрильная группа ( $-SH$ ) в кислой среде поглощает в вакуумной УФ-области, но ее ионизация ( $-S^-$ ) в щелочной среде приводит к появлению полосы при 235 нм, связанной с  $n \rightarrow \pi^*$  переходом одного из электронов неподеленной пары. Ионизация  $-NH_3$  и  $-COOH$  группировок также вызывает сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область.

### 1.2.3. Приборы, используемые в методе ЭСДО

Основным отличием приборов, используемых для получения электронных спектров диффузного отражения поверхности твердых образцов, от спектрофотометров, применяемых для измерения пропускания растворов, является наличие в их фотометрической части интегрирующей сферы с выходными окнами для двух параллельных монохроматических пучков света, в которые помещаются кюветы (рисунок 1.2.3) с исследуемым образцом и эталоном.

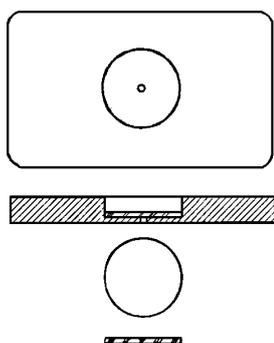


Рисунок 1.2.3 – Кювета (а) и вкладыш (б) для получения электронных спектров отражения

На рисунке 1.2.4 приведена схема оптической системы двухлучевого спектрофотометра. Световой поток от лампы накаливания 1 проектируется конденсором 2 через входную щель 3 на объектив 4. Выходящий из него параллельный поток света проходит первую диспергирующую призму 5 и разлагается в спектр. Объектив 6 первого монохроматора дает спектральное изображение по линии А – А. Средняя щель двойного монохроматора, образованная зеркалом 7 и ножом 8, вырезает участок спектра, который проходит во второй монохроматор и проектируется в плоскости его выходной щели 9.

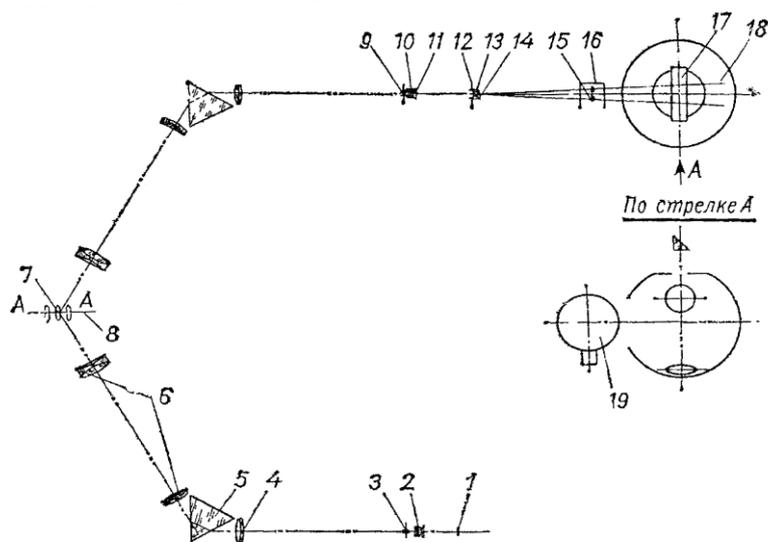


Рисунок 1.2.4 – Оптическая схема двухлучевого спектрофотометра

При выходе из второго монохроматора поток света попадает в фотометрическую часть прибора. Пройдя через систему оптических линз (10-16) световые потоки отклоняются на  $90^\circ$  призмой 17 и через входные окна интегрирующей сферы 18 попадают на окна, к которым прижимаются образец и эталон. Свет, отраженный от образца и эталона, суммируется сферой и направляется на фотоэлемент 19. Возникающий фототок передается через усилитель на кинематическую систему регистрирующего прибора.

В спектроскопии диффузного отражения при получении электронных спектров измеряется интенсивность монохроматического диффузно рассеянного света, избирательно отраженного от поверхности твердого вещества (рисунок 1.2.5). Диффузно рассеянный свет, отраженный от зеркальной поверхности интегрирующего аналитического шара, фокусируется на плоское зеркало и, пройдя систему направляющих плоских зеркал, попадает на входное окно детектора.

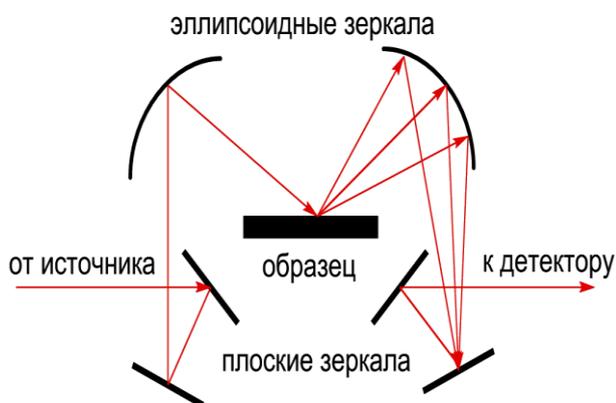


Рисунок 1.2.5 – Схематическое представление хода монохроматического луча в спектроскопии диффузного отражения

Существуют множество современных приборов, в конструктивных решениях которых предусмотрена возможность совмещать анализ растворов и твердых образцов во всем оптическом диапазоне, в том числе с использованием промышленных приставок для ЭСДО, подключаемых к обычным спектрофотометрам.

#### 1.2.4. Применение метода ЭСДО

Для количественного анализа метод ЭСДО впервые был применен в бумажной и тонкослойной хроматографии при получении спектров отражения пятен отдельных компонентов на носителе после хроматографического разделения их смесей. Обладая высокой чувствительностью и информативностью, в настоящее время метод широко используется при исследовании различных материалов электронной техники, катализаторов, сорбентов, как дисперсных, так и компактных образцов неорганического, растительного и животного происхождения. При исследовании изменения энергии электронных переходов, связанных со структурно-фазовыми и структурно-полиморфными переходами и превращениями, с изменением координационного числа, стехиометрии, степени гидратации и окисления, валентного состояния, ширины запрещенной зоны и т.д., происходящих в твердых веществах под влиянием тех или иных внешних воздействий и вызывающих изменение оптического спектра вещества. Это может выражаться в смещении максимумов полос поглощения, изменении их интенсивности, структурировании и дифференциации.

Спектральный диапазон ЭСДО составляет 200–900 нм, что соответствует энергиям 10–1 эВ. В указанный интервал попадают переходы валентных электронов практически всех твердых веществ (за небольшим исключением широкозонных диэлектриков –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaSO}_4$  и др.). Поскольку основные химические (реакционная способность) и физические (оптические, электрические и т.д.) свойства обусловлены именно состоянием внешних валентных электронов, то становится очевидным, что электронные спектры несут фундаментальную информацию о веществе. Наиболее эффективен метод в экспериментальных сериях при варьировании таких параметров, как концентрация и соотношение химических реагентов, дисперсность образца, условия проведения технологических процессов – время, температура, pH.

Возможности метода ЭСДО намного скромнее ИК-спектроскопии, но в ряде случаев он позволяет получать информацию, недоступную другим методам.

1. В настоящее время электронная спектроскопия диффузного отражения наиболее широко применяется при исследовании *неорганических веществ и композиционных материалов на их основе*. Изменение химического состава или кристаллической структуры вещества связано с разрушением прежних и формированием новых химических связей. Эти процессы вызывают изменение в электронной системе твердого вещества и приводят к перераспределению электронной плотности в связях атомов элементов. Изменение энергетического состояния электронов вызывает изменение оптического спектра вещества.

На рисунке 1.2.6 приведены электронные спектры поверхности аморфного гидроксида алюминия (1) при его переходе в кристаллическую  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  модифи-

кацию (2) и далее при структурно-фазовом переходе в результате высокотемпературного отжига в модификацию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Все три образца – порошки белого цвета, поэтому кривые их светопоглощения лежат в УФ-области. В характере спектров двух кристаллических модификаций оксида алюминия проявляются различия в их структурных особенностях, обусловленные разными координационными числами алюминия по кислороду. Модификация  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  полученная прокаливанием при  $650^\circ\text{C}$ , содержит в своей структуре 80 % катионов  $\text{Al}^{3+}$ , находящихся в тетраэдрическом окружении кислорода, и 20 % – в октаэдрическом. Более высокотемпературная модификация  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет октаэдрическое строение. Сдвиг основной полосы в ее спектре в коротковолновую область говорит об увеличении прочности связи неподеленной электронной пары атомов кислорода.

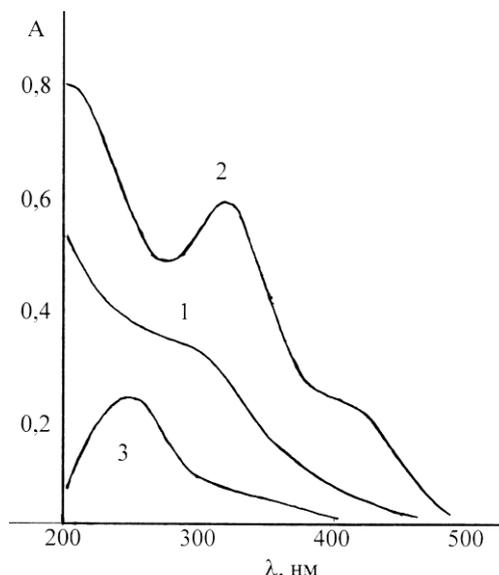


Рисунок 1.2.6 – Электронные спектры поглощения оксидов и гидроксида алюминия: 1 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 2 –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, изменение координационного числа алюминия в его оксиде, приводящее к формированию разных по кристаллографическому строению модификаций, проявляется в оптических характеристиках их поверхности.

2. *Гидрогель полиакрилата натрия.* Рисунок 1.2.7,а представляет электронные спектры сухого гидрогеля сшитого полиакрилата натрия (1) и после его набухания в водной среде (2). Коротковолновый сдвиг и снижение спектральной кривой (2) говорит об участии его карбонильных групп в образовании водородных связей с растворителем. На их энергетическое разнообразие указывает структуризация полос поглощения.

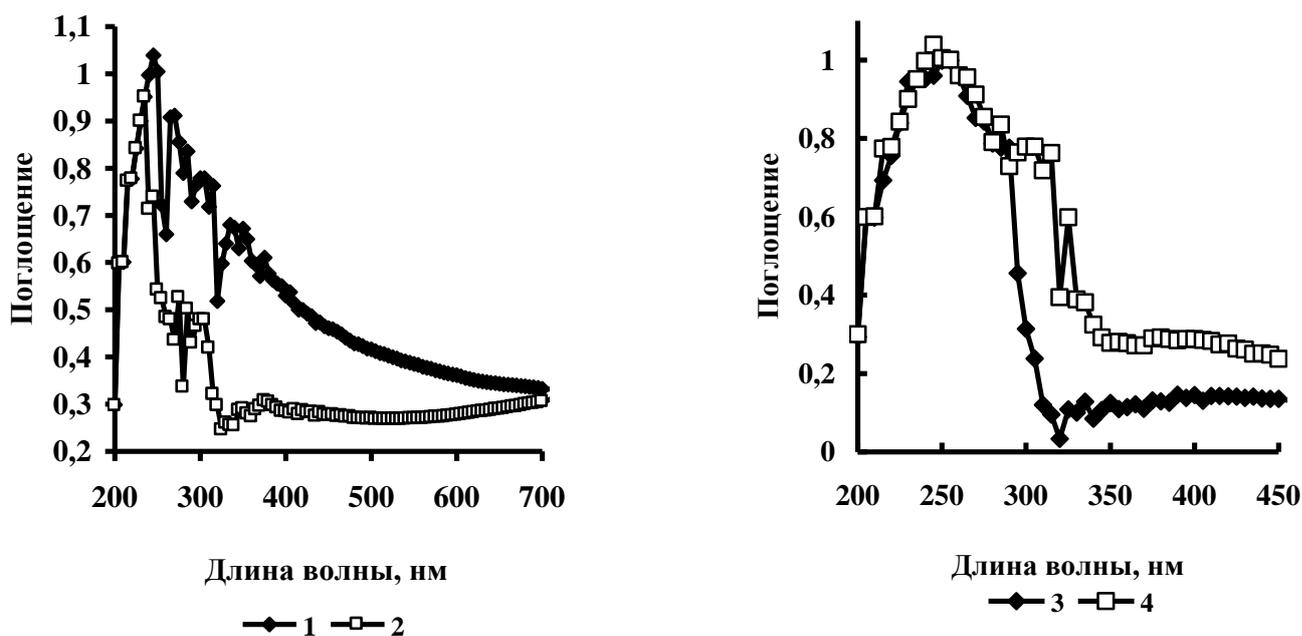
Карбонильные группы, являясь характеристичными хромофорами, в электронном спектре проявляются в области 210–350 нм. Сопоставление на рисунке 1.2.7,б спектров поликристаллического акриламида



и N,N'-метиленабисакриламида ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) – МБАА, используемого в качестве сшивающего агента при формировании полимерной сетки, указывает на то, что bathochromный сдвиг спектра МБАА (4) обусловлен наличием в его структуре удвоенного фрагмента



а аминирование всегда проявляется в длинноволновом смещении полос поглощения карбонильных групп.



а) б)  
 Рисунок 1.2.7 – Электронные спектры поглощения поверхности  
 а) сухого (1) и набухшего (2) гидрогеля полиакрилата натрия;  
 б) поликристаллического акриламида (3) и МБАА (4)

3. *Электронный спектр поверхности мышечной ткани животного происхождения.* Метод ЭСДО является одним из эффективных методов контроля качества, как сырьевых материалов пищевой промышленности, так и продуктов их переработки, а также информативным методом во многих сферах деятельности научно-исследовательских лабораторий.

Вся желаемая информация по идентификации строительных блоков основных биомолекул (белков, липидов, углеводов) содержится в УФ-области электронного спектра поверхности тканей биологического происхождения. В видимой области проявляются в основном пигменты и пигментные глобулярные белки (гемоглобин и миоглобин), а также структуры, содержащие ионы некоторых металлов, например меди, марганца и некоторые простетические группы сложных белков.

Однако диапазон длин волн 200–300 нм – это насыщенная область электромагнитного спектра, где регистрируются полосы, обусловленные возбужде-

нием электронов неподеленных пар кислорода, азота, серы, фосфора, хромофоров кратных связей, ароматического ядра, пептидной связи, входящих в состав основных веществ всех биоматериалов.

Электронный спектр поверхности мышечной ткани животного происхождения представляет собой суммарное поглощение всех компонентов саркоплазмы (водорастворимой части мышечной ткани), актомиозинового комплекса (контрактильных белков – актина и миозина) и стромы (белково-углеводного комплекса – белков соединительной ткани и мукополисахаридов).

На рисунке 1.2.8 показано деление электромагнитного спектра на четыре условных интервала длин волн, в которых возможно поглощение некоторых хромофоров основных компонентов биологических объектов животного происхождения.

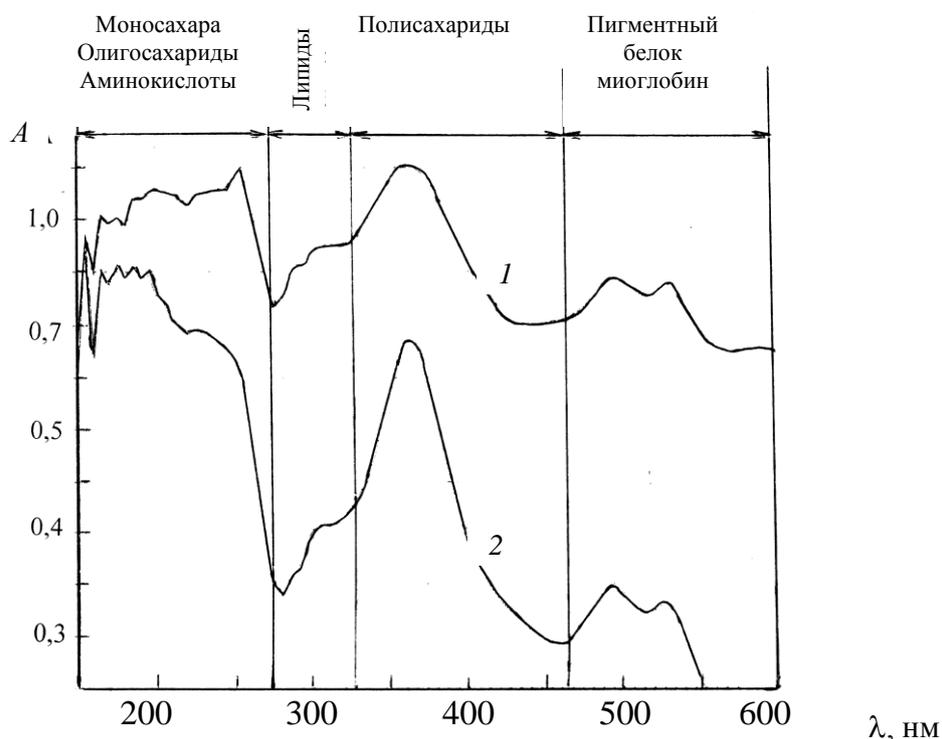
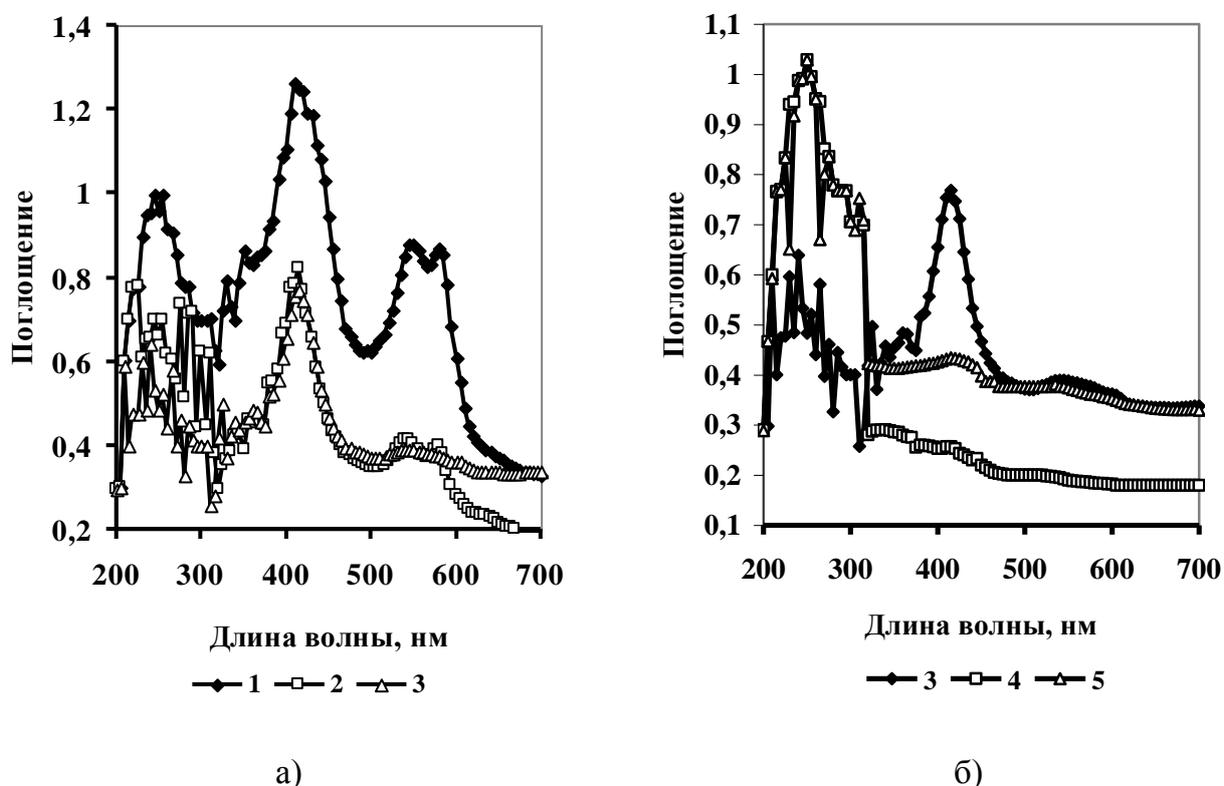


Рисунок 1.2.8 – Электронные спектры поглощения реструктурированной мышечной ткани свинины: 1 – интактная; 2 – после водной экстракции (размер частиц – 4,0 мм)

В средней части УФ-области поглощает ряд хромофоров белковых структур, боковые ФГ четырех аминокислот (тирозина, триптофана, гистидина, фенилаланина), простые сахара и олигосахариды всех ее составных частей. Суммарный эффект имеет место в областях поглощения липидов и мукополисахаридов. Из сопоставления приведенных спектров мышечной ткани свинины видно, что, хотя общий характер спектра сохраняется, при водной обработке исходной мышечной ткани в значительной мере происходит вымывание компонентов практически всех классов веществ. Это связано с удалением водорастворимых соединений саркоплазмы.

Последовательная обработка мышечной ткани водой, соевым и щелочным растворами позволяет увидеть изменения в оптических характеристиках

поверхности при экстрагировании компонентов ее основных составных частей (рисунок 1.2.9). После водной экстракции в спектре мышечного волокна (2) понижается полоса поглощения мукополисахаридов (420 нм), но она сохраняет свою интенсивность после обработки солевым раствором Вебера (3). При этом полностью исчезает дублет (540/580 нм) миоглобина – пигментного белка, связанного с фибриллами сократительных (сократительных) белков. В результате кривая (3) представляет оптический спектр поверхности стромы. Удаление из спектра полосы мукополисахаридов происходит при щелочной обработке (0,6 М раствор NaOH) стромы на холоде. Таким образом, кривая (5) описывает поглощение белков стромы – коллагена и эластина. Оптические характеристики актомиозина (белкового комплекса мышечного волокна) представляет кривая (4).



а) б)  
 Рисунок 1.2.9 – Электронные спектры поверхности основных составляющих измельченной мышечной ткани свинины: 1 – мышечная ткань, 2 – мышечное волокно, 3 – строма, 4 – актомиозин, 5 – белки стромы

Рисунок 1.2.10 иллюстрирует электронные спектры поверхности мышечного волокна (а) и стромы (б) мышечной ткани говядины разной дисперсности. Строму получали последовательной экстракцией саркоплазматических веществ водой, а затем солевой (10 % раствор NaCl) экстракцией актомиозинового комплекса. В последовательности расположения приведенных ЭСДО-спектров отчетливо проявляется зависимость спектральных характеристик от дисперсности образцов мышечной ткани для областей проявления липидов (320-370 нм), белково-углеводного комплекса (220 – 300 нм) и мукополисахаридов (400 – 425 нм).

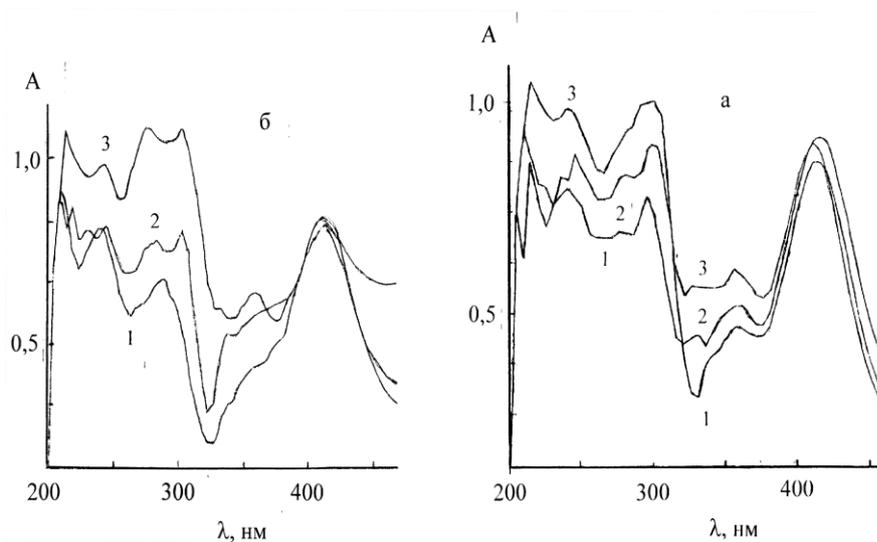


Рисунок 1.2.10 – Электронные спектры поверхности образцов мышечного волокна и стромы мышечной ткани говядины разной дисперсности.

Обработка: а) водой, б) 10% раствором NaCl;  
размер частиц: 1 – 5,0; 2 – 4,0; 3 – 2,5 мм

Наиболее перспективен и эффективен метод ЭСДО при исследовании разнообразных биохимических процессов, имеющих место на разных технологических этапах, в которых исходное сырье подвергается таким внешним воздействиям, как механическая, ультразвуковая, радиационная обработка, инфракрасное нагревание, термообработка, замораживание, обработка давлением, химическими средствами и др.

Холодильная обработка мясного сырья является наиболее простым и распространенным способом его консервирования, обеспечивающим высокую степень сохранения биологической ценности и технологических свойств мяса и мясоспроудуктов. Практический интерес всегда представляет влияние замораживания на характер и глубину протекающих при этом автолитических, окислительных и микробиальных процессов.

На примере образца измельченной мышечной ткани баранины (рисунок 1.2.11) можно показать, как влияют микробиологические процессы и низкие температуры на характер оптического спектра исходного образца. О чем могут рассказать эти спектры? Во всех случаях достаточно четко дифференцируются четыре области: 220-300 нм, где возможно суммарное поглощение четырех аминокислот (белковые структурные элементы), простые сахара и олигосахариды; 320-380 нм – область поглощения ненасыщенных жирных кислот липидных компонентов; интенсивная широкая полоса с максимумом в области 400-430 нм обусловлена поглощением мукополисахаридов (глюкзаминогликанов), а мышечный пигмент – миоглобин, придающий ткани красную окраску, проявляется в виде дублета в видимой области при 540/580 нм на кривых 1 и 3.

В результате хранения в течение недели (2) мышечная ткань подверглась воздействию собственных тканевых ферментов и микроорганизмов, что привело к появлению коричневатого оттенка (исчез дублет миоглобина), снизилось поглощение во всех областях электромагнитного спектра. Это свидетельствует о

глубоких деструктивных химических процессах на уровне всех компонентов биологического материала.

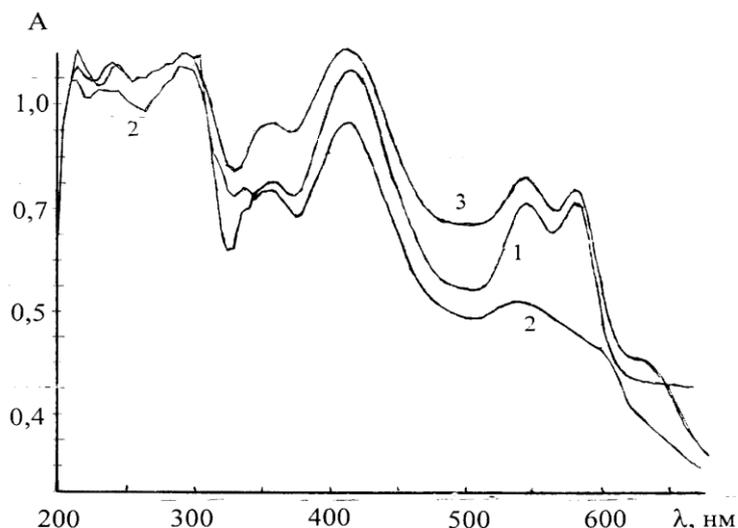


Рисунок 1.2.11 – Электронные спектры поглощения поверхности реструктурированной мышечной ткани баранины:  
1 – охлажденная; 2 – образец 1 через неделю хранения при +4°C;  
3 – замороженная при -18°C в течение 30 суток

Спектр размороженной мышечной ткани напротив лежит выше спектра исходного образца при длинах волн выше 300 нм и практически совпадает в области 200-300 нм при сохранении цветности. Наиболее заметные изменения в области поглощения липидных и полисахаридных составляющих объясняются увеличением числа механически разорванных химических связей кристалликами льда при замораживании образца и выходом на поверхность новых функциональных группировок. Однако появление полосы метмиоглобина (635 нм) говорит о том, что окислительные процессы при низких температурах не приостанавливаются, хотя и замедляются.

### Контрольные вопросы

1. В чем суть метода электронной спектроскопии диффузного отражения?
2. Что такое коэффициент диффузного отражения и как он связан с оптической плотностью и концентрацией аналита?
3. Что означают понятия «хромофор» и «ауксохром»?
4. Поясните физический смысл батохромного и гипсохромного эффектов.
5. В чем отличие оптической спектроскопии диффузного отражения от абсорбционной молекулярной спектроскопии растворов?
6. Типы электронных переходов по классификации Каши и области их проявления в электромагнитном спектре.
7. Принципиальное устройство спектрофотометра в методе ЭСДО.
8. Возможности и области применения метода ЭСДО?

## **Работа № 2.**

Исследование оптических свойств поверхности твердых веществ методом электронной спектроскопии диффузного отражения  
(задание выдается преподавателем)

В данной работе предлагается исследовать методом ЭСДО изменение оптических свойств поверхности серии твердофазных образцов в зависимости от варьируемого параметра (дисперсность, температура обработки, компонентный состав и др.). Поставленная задача позволяет студентам познакомиться с принципиальными возможностями метода при изучении материалов разной природы, происхождения (неорганического, растительного, животного) и назначения; границами применения метода, правилами интерпретации полученных данных и принципами работы современного электронного спектрофотометра отражения Specord M-200 .

### Прибор и вспомогательные материалы

Спектрофотометр Specord M-200

Кюветы – 3 шт

Этанол медицинский

Дистиллированная вода

Фильтровальная бумага

Кисточка

Пипетка, шпатель – для отбора жидких и сухих проб.

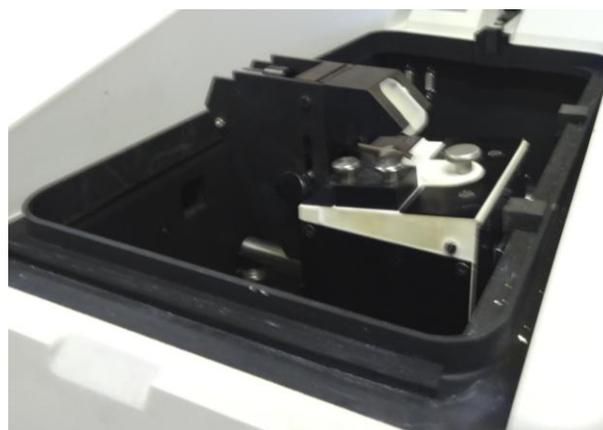
### Выполнение работы

1. Подготовить прибор (рисунок 1.2.12) к работе согласно инструкции по эксплуатации (*на рабочем месте*), установить рабочий диапазон длин волн и требуемое разрешение.



а)

Рисунок 1.2.12 – а) – Общий вид спектрофотометра Specord M-200;



б)

б) – кюветное отделение спектрофотометра Specord M-200

2. Заполнить кювету исследуемым образцом, выровняв поверхность покровным стеклом (рисунок 1.2.13).

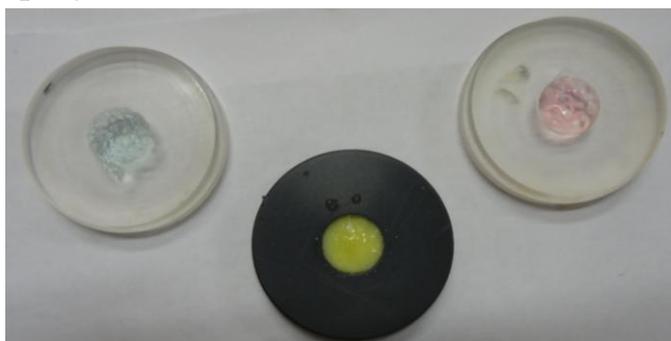


Рисунок 1.2.13 – Кюветы для снятия спектров ЭСДО

3. Открыть крышку кюветного отделения, поместить кювету с образцом в интегрирующую сферу и включить программу измерения, контролируя запись спектра отражения на дисплее компьютера. Сохранить цифровую запись в заранее созданном файле.

4. По завершении записи спектра вынуть кювету, очистить ее, при необходимости промыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой.

5. Заполнить кювету следующим образцом и провести действия по п.п. 2 и 3. Цифровую запись сохранить в том же файле или сформировать новый.

6. По окончании работы выключить прибор, вымыть кюветы.

7. Провести обработку цифровой записи спектра в программе «Excel», переводя коэффициент отражения в поглощение по формуле:

$$A = \lg(100/R_\lambda),$$

и построить кривые светопоглощения.

8. Результаты обработки представить в виде спектров поглощения для образцов всей исследуемой серии (в соответствии с заданием).

9. Провести обсуждение результатов, их анализ и сделать выводы по проделанной работе.

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

11. Привести рабочее место в порядок и сдать лаборанту.

## 2. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

В основе люминесцентного анализа лежит явление люминесценции (от лат. «luminis» – свет), одного из видов излучения вещества, – его холодное свечение, вызываемое различными воздействиями: освещением, прохождением электрического тока, химическими процессами и др.

Многие формы природной люминесценции, известные людям очень давно – свечение насекомых (светлячки), свечение морских рыб и планктона, полярные сияния, свечение минералов, гниющего дерева и других разлагающихся органических веществ, с незапамятных времен привлекали внимание исследователей.

Ею интересовался еще древнегреческий философ Аристотель (386–322 гг. до н.э.). Первые попытки исследовать это явление относятся к началу XVII века. Хемилюминесценция впервые наблюдалась в 1669 году Брандом, открывшем фосфор. Систематические исследования были выполнены в середине XIX века англичанином Д. Стоксом и французом А. Беккерелем, предложившим использовать люминесценцию для качественного анализа различных органических веществ. Однако более широкое распространение люминесцентный метод анализа получил лишь в тридцатые годы XX столетия во многом благодаря работам С.И. Вавилова (1891–1951 гг.) и его школы, привнесшим количественный аспект в люминесцентную спектроскопию.

В настоящее время понятие люминесценции применяется к излучению в инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах, а к природным формам прибавилось много искусственных способов ее возбуждения. Люминесценцию, возникшую под действием света, называют фотолюминесценцией (флуоресценцией или фосфоресценцией), под действием рентгеновского излучения – рентгенолюминесценцией, в результате воздействия электрического поля – электролюминесценцией, химической реакции – хемилюминесценцией и т. д. От излучения нагретых тел она отличается тем, что практически не использует тепловую энергию излучающей системы.

В аналитической практике чаще всего используют фотолюминесценцию, прежде всего потому, что возбуждение светом – наиболее универсальный способ, позволяющий легко регулировать условия возбуждения, что особенно важно при исследовании фотофизических процессов в молекулах, сопровождающих поглощение света, и при анализе многокомпонентных систем.

## 2.1. Элементы теории молекулярной фотолюминесценции

Люминесценция возникает в результате электронного перехода при возвращении частиц (атомов, ионов, молекул и более сложных соединений) из возбужденного ( $M^*$ ) состояния в нормальное ( $M$ )



в результате излучения кванта энергии ( $h\nu$ ). Молекула при этом преобразует квант поглощенной энергии в собственное излучение. Однако появлению люминесценции непременно предшествует поглощение энергии возбуждения, сообщаемой веществу тем или иным способом. Люминесцирующие вещества, независимо от природы, могут находиться в любом агрегатном состоянии.

Для пояснения происхождения люминесцентного излучения и процессов, сопутствующих ему, удобно воспользоваться схемой Яблонского–Теренина–Льюиса, учитывающей различную мультиплетность и приведенной на рисунке 2.1.1. У каждой молекулы есть две системы электронных уровней – *синглетных* и *триплетных*. На каждый электронный уровень основного ( $V_0$ ) и возбужденных состояний ( $V'_0$  и  $V''_0$ ) накладываются системы колебательных подуровней с квантовыми числами 0, 1, 2, 3 и т.д.

При комнатной температуре в соответствии с распределением Больцмана

практически все невозбужденные молекулы находятся на самом нижнем колебательном подуровне основного электронного состояния ( $V=0$ ), которое таково, что молекулярные орбитали заполнены парами электронов. Согласно принципу Паули, электроны, заполняющие одну и ту же орбиталь, имеют противоположно направленные спины (направление вращения электронов вокруг своей оси). То есть спины электронов антипараллельны ( $\uparrow\downarrow$ ). Такое состояние электронной системы является энергетически наиболее устойчивым – *синглетным* состоянием.

При поглощении квантов возбуждающего света молекула может оказаться на различных колебательных подуровнях электронно-возбужденного состояния, что выражается в переходе одного из электронов пары с основного уровня ( $V = 0$ ) на более высокий колебательный подуровень возбужденного состояния. Если при этом сохраняется противоположная ориентация спинов, то возбужденное состояние по-прежнему будет синглетным ( $V'$ ). Электронные переходы без изменения спина (мультиплетности) называют *синглет-синглетными*.

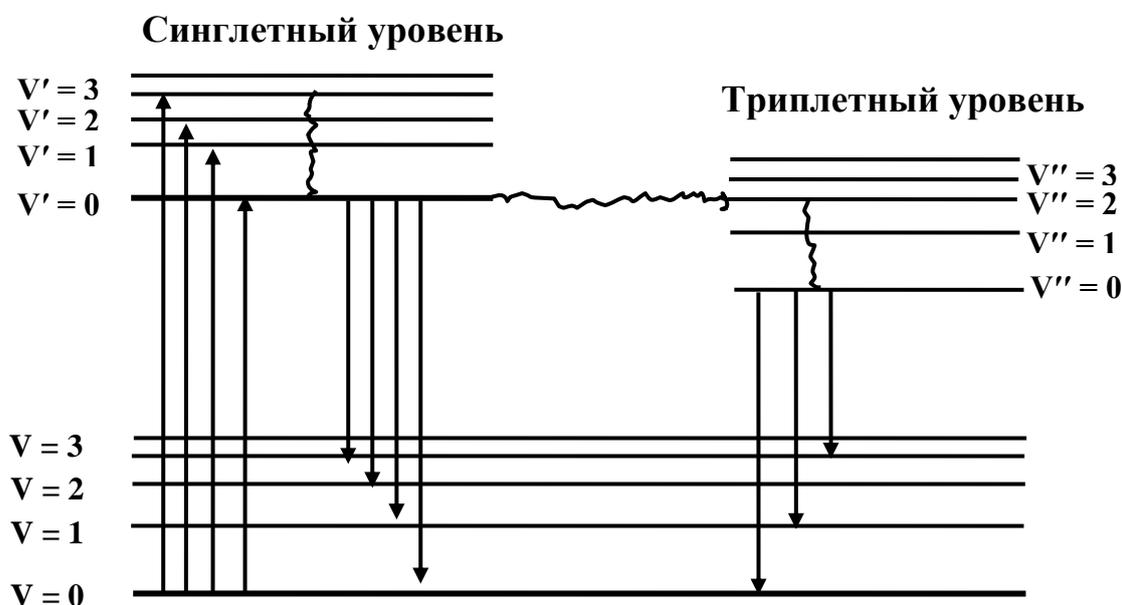


Рисунок 2.1.1 – Схема энергетических уровней молекулы, поясняющая возникновение люминесцентного излучения:  $V$ ,  $V'$  и  $V''$  – колебательные уровни, соответственно, основного и возбужденных (синглетного и триплетного) состояний

Однако возможна ситуация когда перешедший на верхнюю орбиталь электрон ( $V''$ ) окажется ориентирован в том же направлении, что и электрон, оставшийся на нижней орбитали. Состояние, в котором спины электронов называются параллельными ( $\downarrow\downarrow$ ), является метастабильным – *триплетным* состоянием. Прямой электронный переход из основного синглетного в возбужденное триплетное состояние квантово-механически запрещен (маловероятен) по спину, поэтому он практически не наблюдается.

В соответствии с правилом Хунда, триплетное состояние имеет более

низкую энергию, чем соответствующее возбужденное синглетное. Это качественно можно объяснить тем, что электроны с параллельными спинами стремятся как можно дальше находиться друг от друга (на разных орбиталях) и испытывают меньшее кулоновское взаимодействие.

Одновременно с изменением электронной энергии молекулы при поглощении света в видимой или УФ-области спектра может происходить изменение ее колебательной и вращательной энергии. Возбужденная молекула при столкновении с окружающими молекулами теряет часть избыточной колебательной энергии, в результате чего электроны переходят на основной колебательный уровень ( $V' = 0$ ) возбужденного синглетного состояния (показано вертикальной волнистой линией). Это явление названо *колебательной релаксацией*.

Спонтанные синглет-синглетные переходы ( $V' \rightarrow V$ ) электронов с основного колебательного подуровня возбужденного синглетного состояния на какие-либо колебательные подуровни основного (*тоже синглетного*) состояния ( $V = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) являются наиболее вероятными (в квантово-механической терминологии «разрешенными»). В результате этого перехода испускается квант энергии, а сам процесс называют *флуоресценцией*.

Квантовая механика запрещает прямой переход  $V_0 \rightarrow V''$ . Однако триплетные уровни могут заполняться за счет *интеркомбинационной конверсии* (горизонтальная волнистая линия) – безизлучательного перехода между двумя электронными состояниями различной мультиплетности ( $V' \rightarrow V''$ ), то есть в результате перехода электрона из возбужденного синглетного в возбужденное триплетное состояние с изменением спина.

В возбужденном триплетном так же, как и в возбужденном синглетном состоянии, происходит колебательная релаксация, и электрон переходит на нижний колебательный уровень основного возбужденного триплетного состояния (волнистая вертикальная линия) –  $V''_0$ . Запрещенный (маловероятный) по спину излучательный *триплет-синглетный* переход  $V''_0 \rightarrow V$  имеет место при *фосфоресценции*.

При таком рассмотрении фотофизических процессов становится понятным разделение этих двух видов свечения по формальному критерию – длительности свечения. В случае флуоресценции электронный переход разрешен по мультиплетности и – это кратковременное свечение ( $10^{-7} - 10^{-10}$  с), которое продолжается только при облучении. Если источник возбуждения устранить, то свечение прекращается мгновенно.

В случае фосфоресценции, поскольку переход квантово-механически запрещен (маловероятен), молекула большее время проводит в возбужденном состоянии. Триплетное состояние является более долгоживущим возбужденным состоянием молекулы ( $10^{-4} - 10^{-2}$  с), а фосфоресценция более длительным свечением, которое продолжается некоторое время после отключения источника возбуждения.

Интенсивность флуоресценции и фосфоресценции молекул после прекращения возбуждения падает со временем по экспоненциальному закону. Известны разные процессы тушения люминесценции, природа которых различается, – температурное, концентрационное тушение, тушение посторонними веществами.

## 2.2. Спектральные характеристики фотолюминесценции

Поскольку переход молекулярной системы в невозбужденное состояние характеризуется испусканием набора разных по энергии квантов света, то возможно наблюдение и регистрация спектра люминесценции. Он определяется природой люминесцирующего вещества. Обычно (в классическом варианте) спектры люминесценции получают при фиксированной длине волны возбуждающего света  $\lambda_{\text{возб}}$ . Спектр люминесценции определяет цвет свечения.

Спектром люминесценции называют графическое изображение распределения интенсивности люминесцентного излучения ( $I_{\text{л}}$ ) по длинам волн или частотам:  $I_{\text{л}} = f(\lambda)$  или  $I_{\text{л}} = f(\nu)$ . В отличие от атомно-флуоресцентных линейчатых спектров излучения спектры молекулярной люминесценции имеют форму широких полос излучения, аналогично электронным спектрам поглощения.

Согласно *правилу Стокса-Ломмеля* спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону более длинных волн (рисунок 2.2.1) на величину, пропорциональную энергии колебательной релаксации ( $E_{\text{к.р.}}$ ). Это означает, что энергия квантов люминесценции ( $E_{\text{л}}$ ) меньше энергии квантов, поглощенных при возбуждении ( $E_{\text{эл}}$ ), на величину энергетических потерь при колебательной релаксации  $E_{\text{л}} = E_{\text{эл}} - E_{\text{к.р.}}$ , то есть,  $E_{\text{к.р.}} = hc(\nu_{\text{л}} - \nu_{\text{п}})$ ,

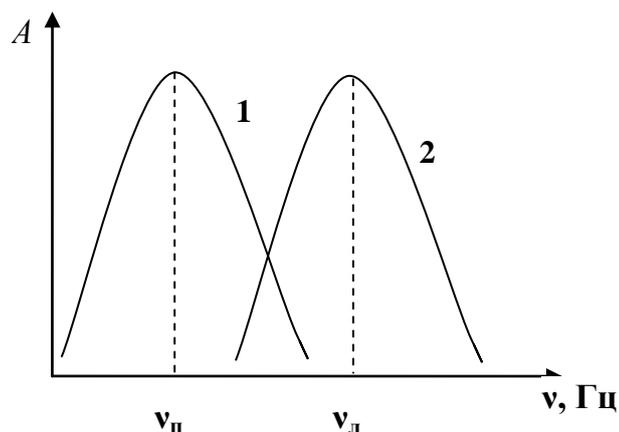


Рисунок 2.2.1 – Схема, иллюстрирующая правило Стокса–Ломмеля: спектры поглощения (1) и люминесценции (2)

где  $\nu_{\text{л}}$  и  $\nu_{\text{п}}$  – частоты, отвечающие, соответственно, положению максимумов полос люминесценции и поглощения;  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света.

Как показывает квантовая химия, если переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  не запрещены по симметрии (рисунок 1.2.2), часто именно они обуславливают флуоресценцию. Поэтому наличие системы двойных связей в молекуле является необходимой предпосылкой появления люминесценции. Чем длиннее цепь сопряженных связей, тем меньше энергия, необходимая для синглет-синглетного  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода, и, соответственно, дальше в длинноволновую область смещаются спектры поглощения и люминесценции (*батохромный сдвиг*). Нарушение сопряжения вследствие вращения фрагментов молекулы, неплоского ее строения, простран-

ственных затруднений и пр. приводит к смещению спектров в сторону коротких длин волн (*гипсохромный сдвиг*).

Обычно запрещенный  $n \rightarrow \pi^*$  переход является более длинноволновым. Вероятность его мала, а время жизни возбужденного состояния сравнительно велика. Экспериментально установлено, что часто соединения, содержащее  $n$ -электроны, слабо или вовсе не флуоресцирующие, сильно фосфоресцируют. Взаимосвязь флуоресценции и фосфоресценции иногда используется при выборе наиболее чувствительного метода анализа.

Введение даже одной функциональной группы, взаимодействующей с системой сопряженных связей вызывает bathochromное смещение спектров. При этом может изменяться соотношение интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции. Эффект наблюдается при ведении как электродонорных, так и электроакцепторных групп. Если присутствуют несколько электродонорных или электроакцепторных заместителей, они усиливают действие друг друга.

Особенность спектров фосфоресценции в том, что они всегда смещены в более длинноволновую область по сравнению со спектром флуоресценции, поскольку фосфоресценции отвечает переход с более низко расположенного уровня  $V''_0$ . Так, если  $\lambda_{\max}$  в спектрах флуоресценции бензола, нафталина и антрацена составляют 262 нм, 320 нм и 379 нм, то в спектрах фосфоресценции – 339 нм, 470 нм и 670 нм соответственно.

Способность к фотолюминесценции сложных молекул и характер их спектров главным образом определяются структурой молекулы. Однако внешние факторы, такие как природа растворителя, примеси, pH, температура и т. д. могут существенно влиять на люминесцентные характеристики.

### 2.3. Выход люминесценции

Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется *энергетическим* ( $B_{\text{эн}}$ ) и *квантовым* ( $B_{\text{кв}}$ ) *выходами люминесценции*. Энергетическим выходом люминесценции называется отношение излучаемой энергии люминесценции ( $E_{\text{л}}$ ) к энергии поглощенного света ( $E_{\text{эл}}$ ):

$$B_{\text{эн}} = E_{\text{л}}/E_{\text{эл}}.$$

Отношение числа излучаемых квантов ( $N_{\text{л}}$ ) к числу поглощенных ( $N_{\text{п}}$ ) называют квантовым выходом люминесценции

$$B_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{п}}.$$

Поскольку  $E = Nh\nu$ , связь между энергетическим и квантовым выходами люминесценции устанавливается с помощью выражения

$$B_{\text{эн}} = N_{\text{л}} h\nu_{\text{л}}/N_{\text{п}} h\nu_{\text{п}} = B_{\text{кв}}\nu_{\text{л}}/\nu_{\text{п}}.$$

Зависимость энергетического выхода люминесценции от частоты (длины волны) возбуждающего света подчиняется *закону Вавилова*:

$$B_{\text{ЭН}} = k\nu_{\text{П}},$$

учитывающего пропорциональность между энергетическим выходом и энергией возбуждающего света:

$$B_{\text{КВ}} = B_{\text{ЭН}}\nu_{\text{П}}/\nu_{\text{Л}} = k\lambda_{\text{П}}\nu_{\text{П}}/\nu_{\text{Л}} = k c/\nu_{\text{Л}} = \varpi \lambda_{\text{Л}} = \text{const},$$

то есть, пропорциональность энергетического выхода длине волны поглощенного света означает постоянство квантового выхода люминесценции в данном спектральном интервале. Очевидно, чем больше квантовый выход люминесценции, тем меньшее количество люминесцирующего вещества может быть обнаружено по его свечению.

Интенсивность люминесценции  $I_{\text{Л}}$  пропорциональна числу излучаемых квантов –  $N_{\text{Л}}$ :

$$I_{\text{Л}} = \varpi N_{\text{Л}} = \varpi B_{\text{КВ}} N_{\text{П}},$$

где  $\varpi$  - коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов  $N_{\text{П}}$  пропорционально интенсивности поглощенного света

$$N_{\text{П}} = \varpi'(I_0 - I),$$

а так как, согласно *закону Бугера-Ламберта-Бера* ( $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$ ),

$$N_{\text{П}} = \varpi' I_0 (I - 10^{-\varepsilon l C}), \quad \text{то} \quad I_{\text{Л}} = 2,3 k B_{\text{КВ}} I_0 \varepsilon l C = k' C, \quad (2.3.1)$$

где  $C$  – молярная концентрация.

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации – это основа количественного анализа. Однако линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации, как это следует из уравнения 2.3.1, будет соблюдаться при постоянстве таких факторов, как квантовый выход, интенсивность возбуждающего света, молярный коэффициент поглощения и т.д.

Теоретически чувствительность, вытекающая из уравнения (2.3.1), характеризуется минимально определяемой концентрацией

$$C_{\text{мин}} = I_{\text{Л(мин)}} / 2,3 k B_{\text{КВ}} I_0 \varepsilon l.$$

В идеальных условиях для наиболее чувствительных детекторов предельно достигаемая минимальная концентрация может составлять порядка  $10^{-11}$  –  $10^{-12}$  моль/л. При проведении количественного люминесцентного анализа используют: метод градуировочного графика, методы сравнения со стандартом, добавок и внутреннего стандарта. Флуоресценция органических соединений охватывает спектральную область от 200 до 830 нм.

## 2.4. Аппаратура методов люминесцентного анализа

Люминесцентный анализ сводится к визуальному наблюдению или регистрации спектров с помощью люминесцентных приборов. Различают две группы

методов люминесценции: методы обнаружения и количественного анализа. Высоко чувствительные люминесцентные методы обнаружения в основном используются как качественные экспресс-тесты. Главная область применения молекулярного флуоресцентного анализа – это высокочувствительные количественные определения.

Из количественных методов наибольшее распространение получили флуориметрический и спектрально-люминесцентный. Флуориметрический анализ основан на выявлении зависимости между интенсивностью флуоресценции и концентрацией люминесцирующего вещества. Этот метод применяется в тех случаях, когда способностью к люминесценции обладает только определяемое вещество. В противном случае определению должны предшествовать операции по выделению и очистке определяемого вещества или маскированию примесей специальными реагентами. Спектрально-люминесцентный анализ заключается в исследовании спектра продукта и определении количественного вклада в него каждого компонента. Преимущество этого метода состоит в возможности одновременного определения сразу несколько компонентов.

Рассмотренные разновидности люминесцентных методов анализа так или иначе связаны с техникой получения аналитического сигнала. В литературе можно встретить разные виды их классификации. Один из них определяется тем, как собственно «используется» аналитический сигнал, то есть его интенсивность или цвет люминесценции.

В методах люминесцентного анализа применяются различные приемы выявления и изучения люминесценции: наблюдение собственной люминесценции, люминесценции индикаторов, флуоресценции красителей, окрашивающих продукт и др. Чаще применяют прямые люминесцентные методы, когда содержание аналита определяют непосредственно по интенсивности его собственной люминесценции, либо по люминесценции продукта его взаимодействия с соответствующим реагентом. Для этого аналит переводят в различные комплексные соединения с помощью химических реакций и затем после возбуждения (активации) измеряют интенсивность люминесценции.

Люминесцентное титрование, как косвенный метод, основано на сочетании титрования с измерением интенсивности люминесценции титруемого раствора. Оно аналогично фотометрическому титрованию с той лишь разницей, что регистрируемым сигналом является не оптическая плотность, а интенсивность люминесценции, которая измеряется по мере титрования раствора. Титрование может быть безиндикаторным или при необходимости проводится в его присутствии. Однако аналитическим сигналом в этом случае является объем прилитого титранта.

Из серийно выпускаемых для люминесцентного анализа приборов следует отметить флуориметры и спектро-флуориметры. Флуориметры – приборы, у которых для монохроматизации возбуждения применяют светофильтры. В спектро-флуориметрах вместо светофильтров используются монохроматоры.

В практике люминесцентного анализа исследуемое вещество обычно освещают ультрафиолетовыми лучами. Наибольшее распространение среди различных источников освещения, вызывающих люминесценцию, получили газоразрядные лампы, ртутно-кварцевые и ксеноновые. Основная часть излучения ламп такого типа находится в УФ-области спектра.

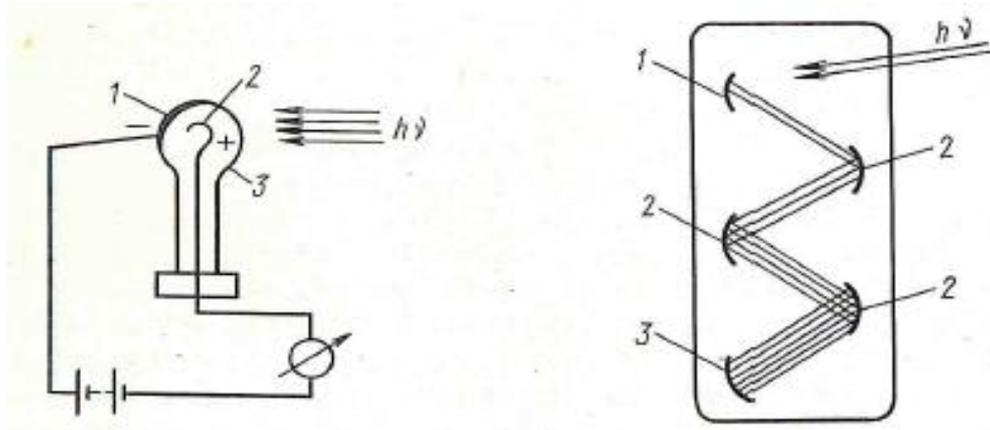


Рисунок 2.4.1 – Приемники излучения: а) Фотоэлемент с внешним фотоэффектом; б) Фотоэлектронный умножитель

В современных приборах для количественного анализа в качестве приемников излучения применяют фотоэлементы и фотоумножители (рис. 2.4.1), преобразующие световую энергию в электрическую. Причем, фотоприемник измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света.

В работе фотоэлементов использованы явления внешнего и внутреннего фотоэффектов, основанные, соответственно, на отрыве электронов с облучаемой поверхности и увеличении электропроводимости вещества под действием света. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом состоит из фотокатода (1) и анода (2), помещенных в стеклянную колбу (3). 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 фотоэлектронные умножители (ФЭУ), действие которых основано на внешнем фотоэффекте и многократном использовании вторичной электронной эмиссией, увеличенной с помощью каскада эмиттеров (2). Расположение электродов-эмиттеров 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 фототока на выходе с анода (3) прибора;  $I_0$  – начальная сила тока;  $\sigma$  – 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.

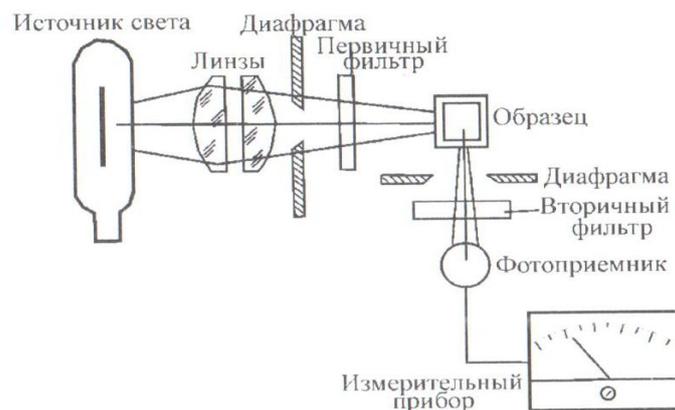


Рисунок 2.4.2 – Принципиальная схема однолучевого флуориметра.

Оптическая схема и основные элементы флуориметра показаны на рисунке 2.4.2. Свет от источника освещения фильтруется первичным светофильтром (светофильтр на возбуждении), который пропускает свет лишь тех длин волн, которые необходимы для возбуждения люминесценции исследуемого вещества (образца), а свет других длин волн фильтр задерживает. Вторичный светофильтр (светофильтр на регистрации) пропускает на фотоприемник лишь свет люминесценции, поглощая рассеянный свет от источника возбуждения. Затем поток люминесцентного излучения, преобразованный фотоприемником в электрический ток, попадает на усилитель и регистрируется тем или иным измерительным устройством.

Достоинством и важнейшей особенностью люминесцентных методов является исключительно низкий предел обнаружения ( $10^{-8}$  % и менее) и возможность применять их для анализа образцов на содержание микропримесей. Метод флуориметрии в 10–100 раз чувствительнее методов абсорбционной спектрофотометрии. Погрешность метода составляет 5–7%. Применимость метода очень широка. Он может быть использован для определения почти любого элемента, многих органических, биологических и других веществ.

## 2.5. Применение методов люминесцентного анализа

Трудно представить себе современную аналитическую химию без люминесцентного анализа, охватывающего широкий круг методов определения разнообразных объектов от простых ионов и молекул до высокомолекулярных соединений и биологических объектов. Фотолюминесценция наблюдается у многих жидких и твердых тел особенно под действием ультрафиолетового излучения. Люминесцирующие вещества по химической природе подразделяются на неорганические и органические.

Принципиальные различия между этими двумя типами люминофоров заключается в том, что неорганические люминофоры люминесцируют лишь в твердом состоянии. Механизм их свечения требует наличия кристаллической решетки строго определенного строения, в которую обязательно входят активирующие примеси. Совсем иная картина наблюдается в случае органических лю-

минофоров, у которых люминесцируют отдельные молекулы или функциональные группировки. Такое происхождение свечения позволяет органическим веществам люминесцировать и в твердом виде, и в растворах, и в парах.

Некоторые неорганические ионы, не обладающие собственной люминесценцией в растворах, при внедрении их в кристаллическую решетку начинают интенсивно люминесцировать. Подобные системы – кристаллическая основа с введенным в нее ионом-активатором, называются *кристаллофосфорами*. Чаще всего их получают синтетическим путем. Однако большое число природных люминесцирующих минералов по существу также являются кристаллофосфорами. По характеру свечения кристаллофосфора можно судить о наличии элементов-активаторов. Между интенсивностью люминесценции и содержанием активатора наблюдается линейная зависимость, что используют для определения микроколичеств многих элементов.

Излучение света люминесценции осуществляется центром люминесценции (центром свечения, активатором люминесценции), в качестве которых в минералах обычно выступают примесные (реже собственные) ионы, атомы, молекулы, радикалы, дефекты структуры. Цвет (спектральный состав) излучения определяется природой активатора.

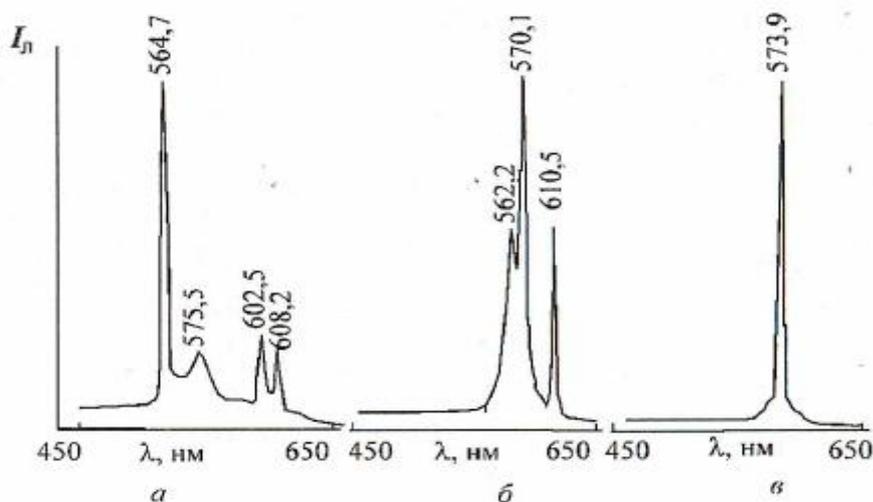


Рисунок 2.5.1 – Спектры люминесценции празеодима  $\text{Pr}^{3+}$  (а) и неодима  $\text{Nd}^{3+}$  (б, в) в различных основах: а –  $\text{LaOCl}$ ; б –  $\text{CeO}_2$ ; в –  $\text{YVO}_4$

Так, в фосфорах на основе  $\text{ZnS}$  медь дает зеленую, серебро – голубую, а марганец – оранжевую полосу свечения. Таким образом, по характеру (спектру) излучения можно судить и о природе элемента-активатора. Фосфоры, активированные, например, ионами редкоземельных элементов имеют спектр, характерный для каждого элемента (рисунок 2.5.1). При этом спектры люминесценции различных элементов не накладываются друг на друга, что позволяет определять их селективно при совместном присутствии. Интенсивность свечения кристаллофосфоров является основой количественных определений.

Замечательным свойством светиться под действием ультрафиолетовых лучей обладают нефти и высококипящие нефтепродукты. На использовании этой особенности нефтей основаны методы люминесцентного анализа химиче-

ской природы сложных молекул, входящих в их состав и вызывающих люминесцентное свечение. На сегодняшний день существует несколько методов для качественного и количественного исследования различных типов нефтепродуктов (дизельного топлива, масел, мазута, битума) и их содержания в различных природных компонентах как загрязнителей окружающей среды, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Цвет и яркость люминесценции зависят от группового состава нефти, места ее происхождения (рисунок 2.5.2). Наибольшей яркостью и -наиболее коротковолновыми цветами люминесценции (сине-голубым, голубым) обладают обычно светлые нефти.

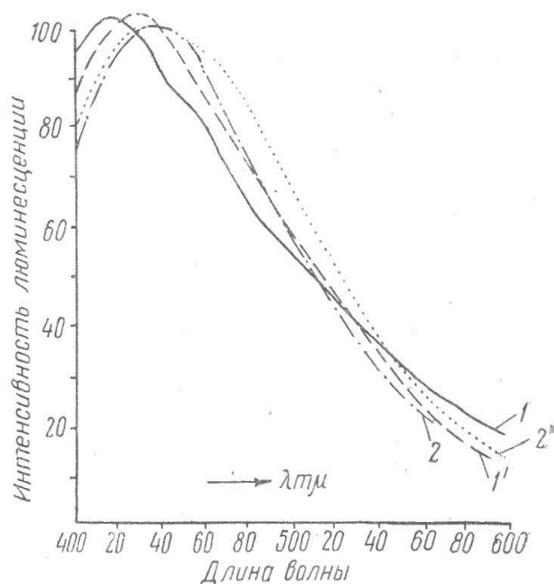


Рисунок 2.5.2 – Спектры люминесценции растворов нефтей (1 и 1') и битумов (2 и 2') из третичных отложений Ставрополя и Северного Кавказа

С увеличением в нефти количества смол и асфальтенов яркость ее люминесценции снижается, и цвет изменяется через голубовато-желтый до желто-коричневого и коричневого. Наблюдаемая люминесценция нефти представляет суммарное свечение всех ее многочисленных люминесцирующих компонентов.

Ткани животного организма также содержат вещества (витамины, сложные белки с хромофорными группировками и т. д.), способные флуоресцировать под действием света. Такая флуоресценция называется *собственной*. Собственная ультрафиолетовая флуоресценция живых тканей обусловлена, главным образом, свечением белков, причем этот процесс в различных ультраструктурах клетки имеет характерные отличия в разных органах и тканях. Измерение спектров люминесценции является одним из основных методов изучения состояния веществ в биологических системах, так как даже незначительные изменения состояния вещества: агрегация, комплексообразование, изменение кислотно-основного равновесия и т. д., часто очень сильно сказывается на его люминесцентных свойствах.

Собственную флуоресценцию биомолекул и клеток живых тканей позвоночных и беспозвоночных животных можно зарегистрировать в области 330–350 нм при облучении коротковолновым ультрафиолетом с длиной волны 250–280 нм. Спектры собственной ультрафиолетовой флуоресценции различных клеток имеют сходную форму (рисунок 2.5.3), хотя одни из них светятся сильнее, другие – слабее. Вместе с тем неодинаково флуоресцируют разные ультраструктурные компоненты одной и той же клетки. Наиболее яркая ультрафиолетовая флуоресценция присуща сократительному аппарату клетки, митохондриям и ядрам. В настоящее время свечение удается изучать и на целых органах в составе организма (печень, легкое).

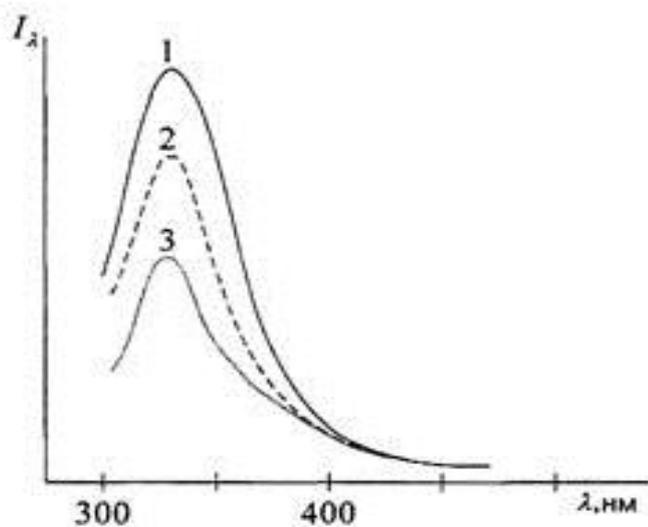


Рисунок 2.5.3 – Спектры ультрафиолетовой флуоресценции мышечных волокон (1), нейронов (2), эритроцитов (3).

Способностью к биолюминесценции обладают многие организмы, принадлежащие к самым разным систематическим группам: бактериям, грибам, моллюскам, насекомым. Механизм реакций, сопровождающихся свечением, весьма различен у разных видов.

Без преувеличения можно сказать, что современная техника немыслима без люминесценции. На люминофоры мы смотрим каждый день, это лампы дневного света, кинескопы наших телевизоров, декоративные краски, краски в полиграфии, для люминесцентной отбелики тканей, в люминесцентной микроскопии и т.д. Краски из органических люминофоров обладают большей яркостью и чистотой цвета, чем обычные.

Люминесценция находит применение в палеонтологии, криминалистике, реставрационных работах, дефектоскопии, картографии. В оптико-механическом производстве люминесцентный анализ применяют для маркировки различных сортов стекла, в резиновой – для контроля состава шихты. В алмазодобывающей промышленности по характерному свечению отбирают алмазы, в бумажной промышленности люминесценцию используют для установления качества целлюлозы.

Люминесценция позволяет легко обнаружить начальную стадию порчи различных продуктов питания растительного и животного происхождения; широко используется при определении содержания жиров, углеводов, белков, раз-

личных добавок и загрязнений в продукции пищевой промышленности. В сельском хозяйстве люминесцентный анализ используют для определения, например, жизнеспособности семян: жизнеспособные семена дают желтую люминесценцию, нежизнеспособные – коричневую. По цвету люминесценции можно установить сорт муки – чем больше в ней отрубей, тем интенсивнее свечение.

Большое значение методы люминесцентного анализа имеют в фармацевтике, биологии и медицине для контроля качества лекарственных препаратов, при анализе биологически активных веществ, витаминов, антибиотиков и др. Под действием ультрафиолетового излучения флуоресцируют многие ткани организма (ногти, зубы, роговая оболочка, хрусталик глаза и другие). В некоторых случаях по характеру свечения можно отличить патологически измененные ткани. В связи с этим люминесцентный анализ применяется при диагностике многих заболеваний, особенно в области дерматологии.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова природа люминесцентного излучения? Объясните происхождение спектров люминесценции.
2. В чем различие явлений флуоресценции и фосфоресценции?
3. Чем можно объяснить смещение максимума спектра люминесценции в область больших длин волн по сравнению со спектром поглощения?
4. Теоретические основы качественного и количественного флуоресцентного анализа?
5. Что такое энергетический и квантовый выход люминесценции и как они связаны между собой?
9. Принципиальная схема флуориметра.
10. Основные узлы флуориметра (спектро-флуориметра) и их назначение.
11. Синглетное и триплетное состояния молекулы.
12. Правило Стокса-Ломмеля.
13. Учитывая классификацию Каши по молекулярным орбиталям, поясните какие переходы являются наиболее длинноволновыми и почему?

### ***Работа № 3***

#### **Определение содержания нефтепродуктов в пробах вод методом флуориметрии**

В данной работе студенту предлагается провести анализ пробы воды на содержание в ней нефтепродуктов методом флуориметрии, познакомиться с устройством, возможностями, принципами работы на современном автоматическом флуориметре–анализаторе Флюорат 02-2М, правилами обработки полученных данных и подходом к их интерпретации.

Методика флуориметрического определения массовой концентрации нефтепродуктов основана на их экстракции гексаном из пробы воды (*выдается преподавателем*) с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

## Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Анализатор автоматический Флюорат 02-2М.

Стандартный раствор ГСО 7950-2001 – государственный стандартный образец растворенных нефтепродуктов в гексане с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Весы лабораторные с ценой деления 0,001 г.

Пипетки мерные и градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Колбы мерные вместимостью 25, 50 и 100 мл.

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50 мл.

Делительная воронка вместимостью 250 мл.

Лабораторный штатив.

Гексан.

Фильтровальная бумага.

**Внимание!** Вся используемая посуда должна быть выполненная из стекла, не допускается смазка на шлифах и пластиковые пробки – это может привести к искажению результатов анализа.

### Оптическая схема анализатора Флюорат 02-2М

Оптическая схема автоматического анализатора Флюорат 02-2М (рисунок 2.5.3) может быть условно разбита на три канала: опорный (канал возбуждения), регистрации люминесценции и пропускания (фотометрический канал). В опорном канале излучение ксеноновой лампы 1, работающей в импульсном режиме, проходит через систему зеркал (два прямых 2 и 4, и сферическое 3), светофильтр 5, выделяющий спектральную область возбуждения, отражается от светоделительной пластины 6 и попадает на приемник излучения 7 опорного канала. Электрический сигнал от этого приемника называется сигналом сравнения и служит для учета нестабильности работы лампы от импульса к импульсу, а также для запуска импульсной схемы регистрации и обработки сигналов.

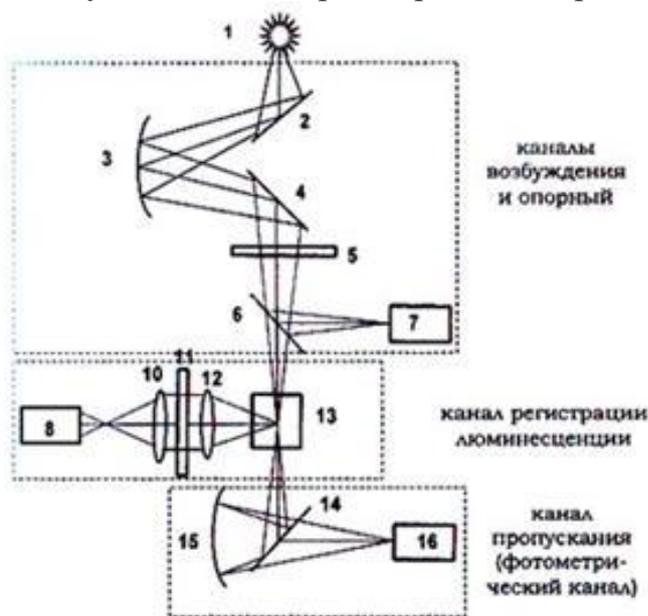


Рисунок 2.5.3 – Оптическая схема автоматического анализатора Флюорат 02-2М

. В канале пропускания излучение ксеноновой лампы 1, проходит через систему зеркал 2-4, светофильтр канала возбуждения 5, светоделительную пластину 6, кварцевую кювету с образцом 13 и, отражаясь от светоделительной пластины 14 и зеркала 15, попадает на приемник излучения 16 канала пропускания. Электрический сигнал от этого приемника зависит от оптической плотности образца и называется сигналом пропускания. Под действием излучения ксеноновой лампы в кювете с образцом проходит возбуждение люминесценции растворенных веществ. В канале регистрации излучение люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы 13, проходит через собирающую линзу 12, светофильтр 11, выделяющий спектральную область регистрации, фокусирующую линзу 10 и попадает на приемник излучения канала люминесценции 8. Электрический сигнал (J) этого приемника зависит от концентрации и состава определяемых веществ в растворе и называется *сигналом люминесценции*, который определяется следующим соотношением:

$$J = \frac{1}{n} \sum \frac{J_{\text{люм}}}{J_{\text{оп}} \cdot \sqrt{J_{\text{ф}}/(J_{\text{оп}} \times k)}} \quad (2.5.1)$$

где: J – итоговый результат измерений в условных (приборных) единицах;  
 $J_{\text{люм}}$  – результат измерений по каналу регистрации люминесценции;  
 $J_{\text{оп}}$  – результат измерений по опорному каналу;  
 $J_{\text{ф}}$  – результат измерений по фотометрическому каналу;  
n – число усредняемых измерений; k - приборная константа.

Анализатор Флюорат 02 2М предназначен для измерения массовой концентрации неорганических и органических примесей в воде, воздухе, почве, технических материалах, пищевых продуктах. Применяется для аналитического контроля объектов окружающей среды, санитарного контроля и контроля технологических процессов, может быть использован в качестве детектора в хроматографии.

### Выполнение работы

1. Ознакомиться с инструкцией по эксплуатации, методикой анализа и техникой безопасности работы на анализаторе Флюорат 02-2М (*на рабочем месте*). Под руководством лаборанта подготовить прибор (рисунок 2.5.4) к работе.

2. В режиме "градуировка", в соответствии с инструкцией, провести градуировку прибора по гексану и раствору ГСО с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>, записать сигналы люминесценции как  $J_0$  и  $J_1$ , соответственно. Для этого в кварцевую кювету налить нужный раствор, установить в кюветное отделение и закрыть крышку. На приборной панели выбрать режим измерения и нажать кнопку «Ent».



Рисунок 2.5.4 – Общий вид автоматического флуориметра Флюорат 02-2М

3. Для проверки чистоты посуды налить в мерную колбу небольшую порцию гексана, ополоснуть им стенки колбы и перенести в кварцевую кювету. Измерить сигнал в режиме "Измерение". Полученное значение не должно превышать 0,05 у.е. Если значение оказалось выше, отмывать посуду маленькими порциями гексана, проверяя их сигнал, пока он не достигнет необходимого значения.

4. В делительную воронку поместить пробу воды объемом 100 мл, добавить 10 мл гексана и провести экстракцию нефтепродуктов, интенсивно встряхивая полученную смесь в течение 10 минут.

5. Закрепив делительную воронку на штативе, дождаться появления четкой границы раздела фаз «гексан – вода».

6. Воду слить через кран делительной воронки в лабораторный стакан.

7. Оставшийся в делительной воронке экстракт нефтепродуктов в органической фазе (гексане) перенести в кварцевую кювету.

8. Поместить кювету с экстрактом в кюветное отделение, закрыть крышку и провести измерение согласно инструкции.

#### Обработка результатов.

1. Массовую долю нефтепродуктов ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{изм}} V_{\text{г}} K_1}{V_{\text{пр}}}, \quad (2.5.2)$$

где:  $C_{\text{изм}}$  – измеренная массовая концентрация нефтепродуктов в гексановом экстракте пробы, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{г}}$  – объем гексана взятый для экстракции, (10 см<sup>3</sup>);  $V_{\text{пр}}$  – объем пробы воды, г;  $K_1$  – коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов полученного разбавленного экстракта и аликвоты исходного гексана). Если экстракт не разбавляют, то  $K_1 = 1$ .

2. Результат измерений представить в формате

$$(X \pm U) \text{ мг/дм}^3 \quad (2.4.3)$$

где  $U$  – значение расширенной неопределенности измерений, рассчитанной по формуле 2.4.4:

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot X \quad (2.4.4)$$

Значение  $U_{\text{отн}}$  приведены в таблице 2.4.1.

Таблица 2.4.1 Значение относительной расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений массовой доли нефте-продуктов, мг/дм <sup>3</sup>	$U_{\text{отн}}$ , %
От 5 до 250	40
От 251 до 20·10 <sup>3</sup>	25

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

4. Привести в порядок и сдать лаборанту рабочее место.

### 3. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Рентгеноспектральные методы входят в обширную группу физических методов анализа, очень быстро прогрессирующих и вытесняющих химические и даже физико-химические. Их достоинства – высокая производительность, объективность результатов, возможность многоэлементного анализа, удобство автоматизации и низкий предел обнаружения.

#### 3.1. Теоретические основы рентгеноспектральных методов анализа

Рентгеновское излучение (X – лучи), открытое Вильгельмом Рентгеном в 1895 г., представляет собой часть электромагнитного спектра расположенную между ультрафиолетовым и  $\gamma$ -излучением. Это электромагнитные колебания с очень маленькой длиной волны ( $\lambda$ ), сравнимой с размерами атомов, и представляющие поток фотонов, с определенной энергией (E) квантов:

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (3.1.1)$$

где:  $h\nu$  - квант энергии;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $\nu$  – частота колебаний;  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с – скорость света и длина волны  $\lambda$  в см.

В рентгеновской спектрометрии  $\lambda$  выражается в ангстремах

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

а энергия – в килоэлектронвольтах (кэВ). Один эВ – количество энергии, которую приобретает электрон при ускорении потенциалом в один вольт. Поскольку  $1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ кэВ}$ , то уравнение (3.1.1) приобретает вид

$$E(\text{кэВ}) = 12,4/\lambda(\text{\AA})$$

Границы длин волн рентгеновского излучения –  $10^{-12}$ – $10^{-8}$  м (или  $10^{-2}$ – $10^2$  \AA), границы частот –  $10^{20}$ – $10^{16}$  Гц.

Рентгеновские фотоны возникают в результате электронных переходов, происходящих во внутренних слоях электронной оболочки не слишком легких атомов, при бомбардировке быстрыми электронами из электронной пушки таких

металлов как тантал, свинец и др. Пучок быстрых электронов формируется и фокусируется с помощью магнитных линз и ускоряется с помощью электрического поля ускорителей.

Рентгеновское излучение имеет ту же электромагнитную природу, что и световое излучение, гамма-излучение, микро- и радиоволны. Рентгеновский спектральный анализ основан на взаимодействии вещества с быстролетающими электронами, столкновение с которыми вызывает возбуждение или ионизацию атомов анализируемой пробы.

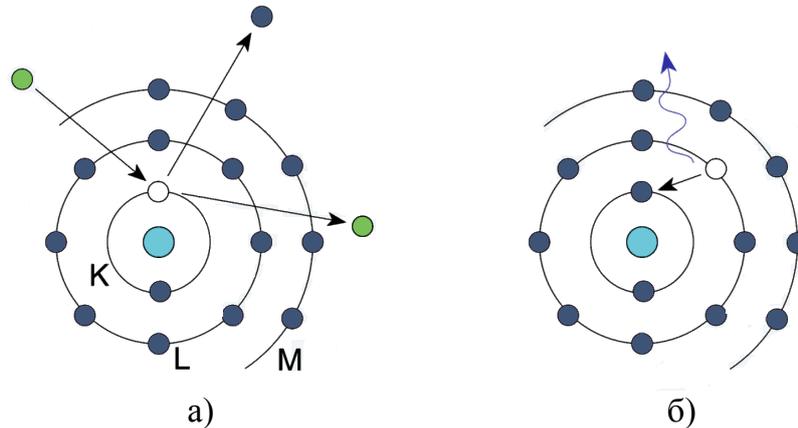


Рисунок 3.1.1 – Схематическое представление возникновения явления первичного рентгеновского излучения

При электронной бомбардировке, если их энергия достаточна, происходит выбивание электронов из внутренних *K*- или *L*-оболочек атомов вещества (рисунок 3.1.1,а) и в результате возникает вакансия. На освободившееся место переходят электроны с более высоких энергетических уровней (рисунок 3.1.1,б). Этот переход сопровождается излучением в диапазоне рентгеновских частот.

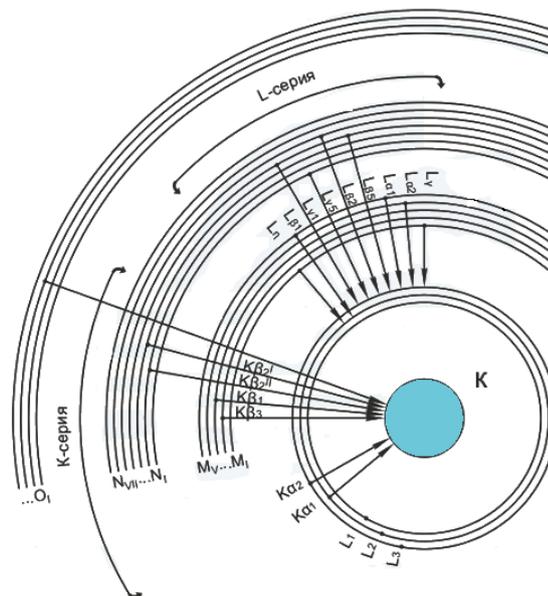


Рисунок 3.1.2 – Схемы внутренних энергетических переходов, вызывающих рентгеновское излучение: *K*, *L*, *M* – электронные оболочки;  $\alpha$  и  $\beta$  – индексы, символизирующие последовательность переходов между уровнями.

Таким образом, получают линейчатый эмиссионный рентгеновский спектр с характеристическими линиями рентгеновского излучения. В методах оптической спектроскопии переходы осуществляются валентными электронами между внешними оболочками – в этом основное различие рентгеновской и оптической спектроскопии.

Каждый химический элемент Периодической системы, начиная с лития, имеет свой характеристический спектр. Схемы на рисунке 3.1.2 иллюстрируют внутренние электронные переходы, формирующие спектр рентгеновского излучения. Положение линий ( $\lambda$ ,  $\nu$ ) в нем соответствует разности энергий внутренних энергетических уровней, между которыми совершается вынужденный электронный переход ( $h\nu = E_2 - E_1$ ).

Если при облучении электроны выбиваются из **K**-оболочки, то при заполнении вакансий возникает **K**-серия излучения; если – из **L**-оболочки, возникает **L**-серия рентгеновского спектра и т.д. В пределах одной серии отдельные линии обозначаются греческими буквами и цифровыми индексами. Самые интенсивные линии серии –  $\alpha$ , затем в порядке убывания –  $\beta$  и  $\gamma$ .

Рентгеновские спектры содержат меньшее число линий по сравнению с оптическими спектрами, что упрощает интерпретацию и позволяет определять близкие по свойствам элементы.

Частота рентгеновского излучения может быть рассчитана по уравнению:

$$\nu = RF^2 \{ 1/n_1^2 - 1/n_2^2 \} = R(Z - \delta)^2/n_1^2 - R(Z - \delta)^2/n_2^2 = T_1 - T_2,$$

где:  $F = (Z - \delta)$  – эффективный заряд ядра,

$Z$  – заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева,

$\delta$  – постоянная экранирования,

$R = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – постоянная Ридберга,

$n_1$  и  $n_2$  – главные квантовые числа уровней, между которыми имеет место внутренний электронный переход,  $T_1$  и  $T_2$  – рентгеновские термы этих уровней:

$$T = R(Z - \sigma)^2 / n^2$$

Взаимосвязь порядкового номера элемента ( $Z$ ) с частотой рентгеновской линии ( $\nu$ ) устанавливается *законом Мозли* (ученик Резерфорда), который описывается уравнением:

$$\nu = k(Z - \delta)^2 \tag{3.1.1}$$

В графическом представлении закон Мозли иллюстрируется линейной зависимостью (рисунок 3.1.3).

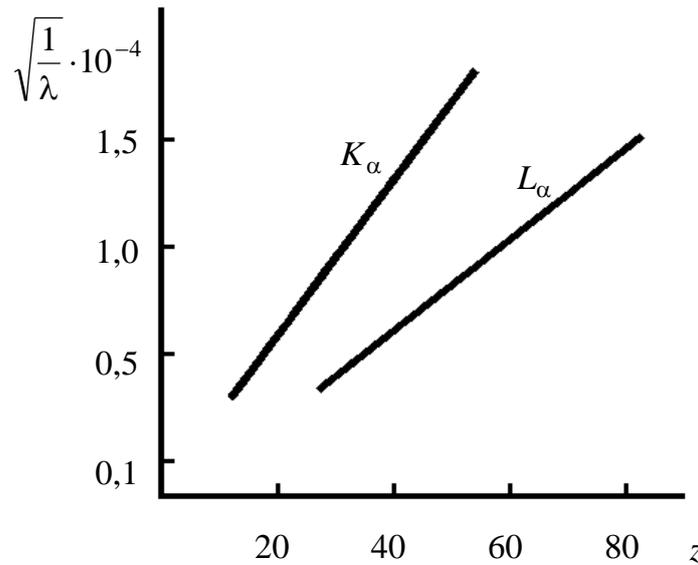


Рисунок 3.1.3 – Графическое представление закона Мозли

Основным следствием из закона является то, что характеристические линии рентгеновского спектра при последовательном переходе от одного элемента к другому смещаются на одну и ту же величину « $k$ », являющуюся угловым коэффициентом в уравнении (3.1.1). С открытием закона Мозли порядковый номер элемента в периодической системе получил четкое физическое истолкование как заряд ядра. На основании закона Мозли, на котором базируется качественный анализ, было установлено, что порядковый номер элемента и заряд его ядра выражаются одним и тем же числом. Закон сыграл положительную роль в открытии элементов гафния и рения, существование которых было предсказано Д.И. Менделеевым.

*Качественный рентгеноспектральный анализ* в принципе не отличается от соответствующих методик эмиссионной спектроскопии. Его проводят путем определения и идентификации длины волны характеристической линии с помощью внутренних или внешних стандартов. Внутренним стандартом может быть линия основного вещества анализируемой пробы, выбранная в качестве опорной линии. Часто в анализируемую пробу вводят вещество, спектр которого известен (внешний стандарт). Анализ спектров проводят методом сравнения. Удобным стандартом является соседний элемент периодической системы. Для расшифровки рентгеновских спектров пользуются специальными справочными таблицами.

*Количественный рентгеноспектральный анализ* основан на оценке интенсивности характеристических линий, которая линейно связана с концентрацией определяемого элемента в пробе. Элементы от Mg до Sn определяют обычно по линиям  $K$ -серии, от Sn до U – по  $L$ -серии. Интенсивность линий зависит от числа излучающих атомов и вероятности излучательного процесса. Ослабление рентгеновского излучения при прохождении через анализируемую пробу подчиняется основному закону светопоглощения – *закону Бугера–Ламберта–Бера*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\sigma \mu l} \quad (3.1.2)$$

где;  $\mu = kZ^3\lambda^3$  – массовый коэффициент поглощения;  $\sigma$  - плотность вещества;  $l$  – толщина слоя;  $\lambda$  - длина волны поглощаемого излучения,  $I_0$  и  $I$  – интенсивность падающего и прошедшего через пробу рентгеновского излучения соответственно.

Анализ проводят методами внутреннего и внешнего стандартов, добавок и градуировочного графика. В основе всех методов лежит уравнение, связывающее отношение интенсивностей линий определяемого элемента ( $I_x$ ) и элемента стандарта ( $I_{ст}$ ) с отношением их концентраций:

$$I_x / I_{ст} = k(C_x / C_{ст})$$

Неразрушающие рентгеновские методы обеспечивают очень быстрый анализ, например, по ходу технологического процесса. Обладая наивысшей локальностью среди методов анализа химического состава вещества (до одного микрона), они пригодны для проведения анализа в точке, куда фокусируется рентгеновский пучок. Это позволяет получать картину распределения элементов на относительно небольшой поверхности, то есть осуществлять «элементную топографию» поверхности образца. При этом получается качественно новая информация о форме нахождения элементов в составе изучаемого вещества в целом и каждого элемента в составе каждой фазы. Метод позволяет обнаруживать мельчайшие посторонние химические включения. Область применения данной группы методов постоянно расширяется.

### 3.2. Закон Вульфа-Брэгга

В декабре 1895 года Вильгельмом Рентгеном были обнаружены лучи неизвестной природы. Уже через несколько месяцев их начали использовать для медицинской диагностики и контроля качества металлических отливок. Однако лишь спустя двадцать лет удалось установить волновую природу излучения, открытого В. Рентгеном. Решающую роль сыграла теоретическая работа по дифракции рентгеновских лучей, сделанная в 1912 году немецким ученым Максом фон Лауэ (за нее в 1914 году М. Лауэ получил Нобелевскую премию) и проведенный В. Фридрихом и П. Книппингом в том же году первый эксперимент по дифракции рентгеновских лучей.

В это же время русский ученый Г.В. Вульф и англичанин У.Л. Брэгг независимо друг от друга интерпретировали дифракцию рентгеновских лучей как их отражение от системы параллельных атомных плоскостей кристалла и предложили простой метод расчета дифракционной картины от кристаллической решетки. Этот метод основан на интерференции отраженных от атомных слоев плоских вторичных когерентных волн, которые будут усиливать друг друга в направлениях, определяемых условием:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.2.1)$$

где:  $d$  – кратчайшее расстояние между соседними плоскостями кристалла;  $\theta$  - угол падения параллельного пучка рентгеновского излучения на плоскость кристалла (его называют углом скольжения), град;  $n$  – любое целое число (порядок

отражения). Это равенство выражает основной закон дифракции рентгеновских лучей в кристаллах – закон Вульфа-Брэгга.

От плоскости кристалла (рисунок 3.2.1) под углом  $\theta$  будет отражаться излучение с длиной волны  $\lambda$ , удовлетворяющей закону Вульфа-Брэгга. Лучи, не удовлетворяющие условию (3.2.1), ослабляют или вовсе гасят друг друга как будто отражений и не возникает. Это можно рассматривать так, что рентгеновский луч сам “избирает” подходящие плоскости для отражения. В зависимости от угла скольжения кристалл отражает лучи разной длины волны. Угол скольжения изменяют поворотом плоскости кристалла.

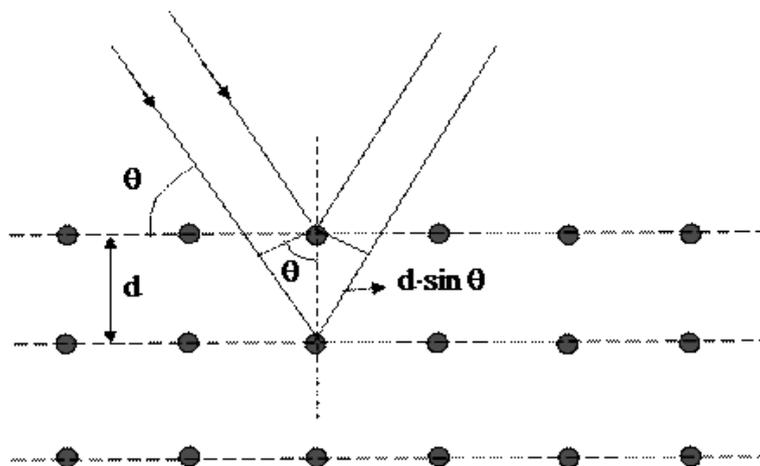


Рисунок 3.2.1 – Дифракция рентгеновских лучей на последовательных атомных слоях поверхности кристалла-анализатора:  
 $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;  $\theta$  - угол, под которым наблюдается дифракция, град.

И хотя за последние 100 лет исследования и применения дифракции рентгеновских лучей принципиально ничего не изменили ни в теории ни в эксперименте, сегодня на базе современного высокоточного оборудования закон Вульфа-Брегга (уравнение 3.2.1) является основой рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного и рентгенофазового методов анализа.

Если известна длина волны  $\lambda$  падающего излучения, то по синусу угла  $\theta$  можно найти постоянную решетки  $d$ , что используется в рентгеноструктурном анализе. Если известно  $d$ , то по  $\sin\theta$  рассчитывают длину волны  $\lambda$  и проводят качественный, а затем и количественный рентгеноспектральный анализ.

### 3.3. Аппаратурное оформление рентгеноспектральных методов анализа

Основными узлами рентгеноспектральных приборов являются источник возбуждения, диспергирующий элемент и рецептор (приемник излучения). В качестве источников возбуждения для получения первичного рентгеновского излучения в рентгеноспектральных методах анализа чаще всего используют рентгеновские трубки (рисунок 3.3.1) и реже привлекают радиоактивные излучатели.

*Рентгеновские трубки*, конструкции которых многообразны, представляют собой вакуумированный стеклянный сосуд с катодом (1) и анодом (4), между которыми пропускается ток 50–100 мА. Принцип действия заключается в том, что раскаленный ток катод испускает поток электронов, ускоренных электрическим полем (электронная пушка), который фокусируется магнитными линзами на анод и бомбардирует его материал.

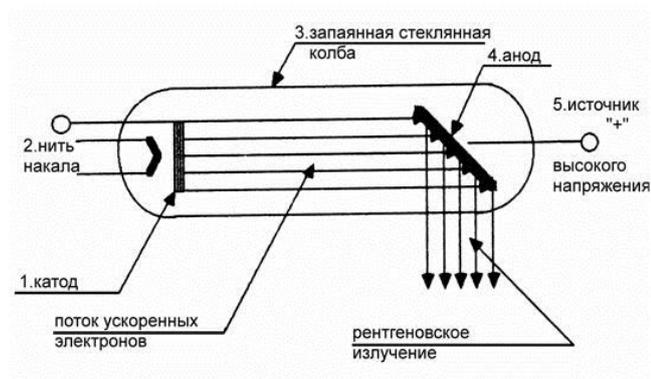


Рисунок 3.3.1 – Рентгеновская трубка для получения первичного рентгеновского излучателя и ее основные узлы:

Сфокусированный пучок электронов, бомбардируя атомы вещества, находящегося непосредственно на аноде, выбивают электроны из внутренних оболочек его атомов, инициируя первичное характеристическое излучение элементов, входящих в состав анода. Через выходное окно рентгеновское излучение направляется на диспергирующий элемент и детектор или на анализируемую пробу, в зависимости от выбранной схемы анализа. В методах анализа по первичным спектрам анализируемую пробу помещают непосредственно на анод и подвергают действию электронного пучка.

*Диспергирующие элементы.* В рентгеноспектральных методах диспергирующими элементами являются *кристаллы-анализаторы* (из каменной соли, алюминия, кварца, кальцита, слюды и др), выполняющие функцию дифракционной решетки, монохроматора. Выбор их определяется свойствами объекта исследования и целью работы.

Оказалось, что рентгеновские волны в тысячи и десятки тысяч раз короче световых волн. Поэтому обычные дифракционные решетки, у которых постоянная  $b$  имеет величину порядка длины световой волны, здесь неприменимы. В качестве дифракционных решеток для рентгеновских лучей используют кристаллы. Атомы и молекулы в кристалле расположены в виде правильной трехмерной решетки, образуя «трехмерную периодическую последовательность». Причем периоды таких решеток сравнимы с длиной волны рентгеновских лучей. Для рентгеновских лучей кристалл является естественной трёхмерной дифракционной решеткой, так как расстояние между рассеивающими центрами (атомами) в кристалле одного порядка с длиной волны рентгеновских лучей ( $\sim 1\text{\AA} = 10^{-8}$  см).

Если на такой кристалл направить пучок рентгеновских лучей, то каждый атом или молекулярная группа, из которых состоит кристаллическая решетка,

вызывает дифракцию рентгеновских лучей, которые дают дифракционные максимумы в тех местах, где разность хода вторичных волн от двух соседних слоев атомов равна целому числу длин волн. Высказанные положения поясняет рисунок (рисунок 3.2.1).

*Рецепторы* – это приемники излучения, в качестве которых используют специальные рентгеновские пленки с повышенным содержанием бромида серебра AgBr и счетчики жестких рентгеновских квантов (ионизационные, полупроводниковые и сцинтилляционные счетчики Гейгера–Мюллера), работающие в разных режимах подаваемого на них напряжения.

Сцинтилляционные счетчики (рисунок 3.3.2) обладают более высокой чувствительностью, чем ионизационные, ко всем видам излучения и разрешающей способностью до  $10^{-9}$  с. Действие сцинтилляционных счетчиков основано на измерении сцинтилляций – световых вспышек, появляющихся на сцинтилляторе под действием рентгеновского излучения. В качестве сцинтилляторов используют вещества (NaI, ZnS, антрацен и др.), молекулы которых под действием рентгеновского излучения возбуждаются и, переходя в нормальное состояние, дают вспышки света, которые фиксируются фотоэлектронным умножителем (ФЭУ).

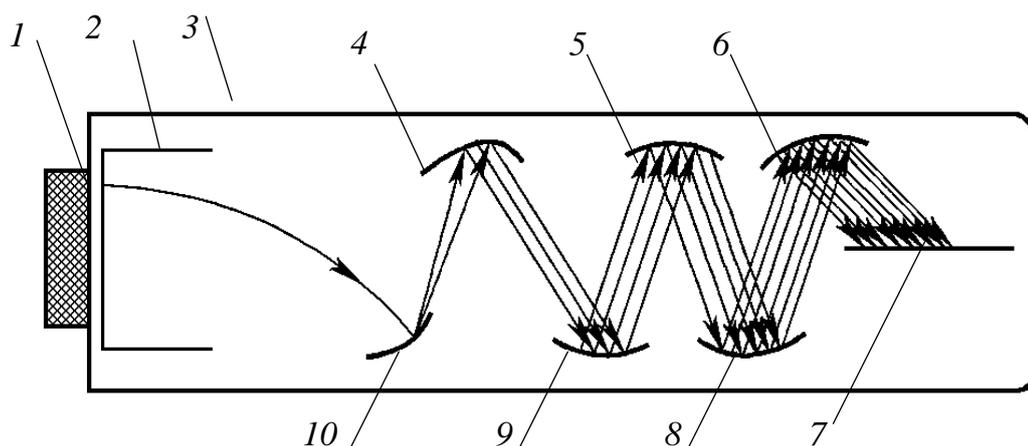
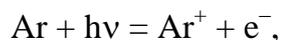


Рисунок 3.3.2 – Сцинтилляционный счетчик:  
1 – сцинтиллятор; 2 – фотокатод; 3 – ФЭУ; 4, 5, 6, 8, 9, 10 – эмиттеры;  
7 – анод

Работа ФЭУ основана на многократном использовании вторичной электронной эмиссии эмиттеров, число ( $n$ ) которых в цепи может быть до 10–15 (рисунок 2.4.1). Кванты излучения, попадая на катод, вырывают из него электроны (первичный фотоэффект). Каждый первичный электрон, ускоряясь электрическим полем и ударяясь о первый эмиттер, выбивает из него  $q$  вторичных электронов ( $q$  может принимать значения от 3 до 5 в зависимости от приложенного напряжения). Электроны, испускаемые первым эмиттером, в свою очередь фокусируются на втором эмиттере и т.д. Наконец, все электроны собираются на аноде, и в его цепи начинает протекать ток, который можно измерить. Усиление ФЭУ равно множителю  $q$ , возведенному в степень, равную числу эмиттеров ( $q^n$ ).

Ионизационный счетчик, схема которого приведена на рисунке 3.3.3, представляет собой устройство из двух электродов – цилиндрического катода и

анода в виде металлической нити, натянутой вдоль оси цилиндра. Пространство в трубке между электродами заполнено газом (например, аргоном) при пониженном давлении. Действие счетчика основано на ионизации газообразного наполнителя. Под действием рентгеновского излучения атом аргона ионизирует



а образовавшийся электрон при столкновении вызывает ионизацию других атомов аргона. Под действием приложенного напряжения ионы  $\text{Ar}^+$  будут двигаться к катоду, а электроны – к аноду. Ионизационная камера служит для измерения рентгеновского излучения сравнительно большой интенсивности ( $10^5 \div 10^6$  импульсов в минуту).

Мягкое рентгеновское излучение можно регистрировать с помощью

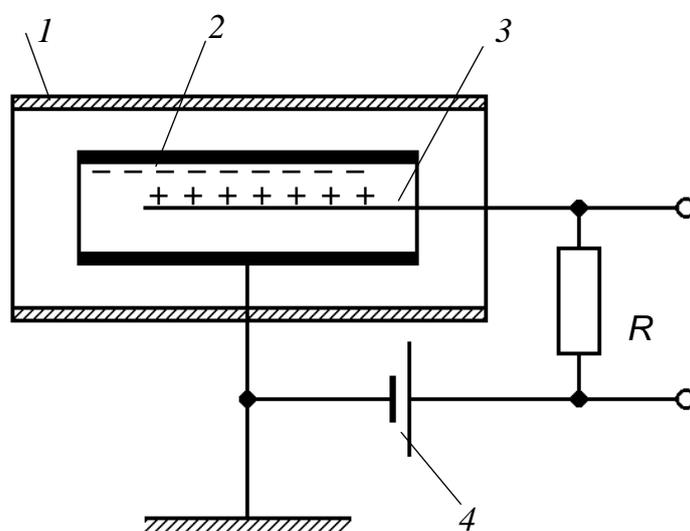


Рисунок 3.3.3 – Ионизационный счетчик:  
1 – стеклянная колба; 2 – катод; 3 – анодная нить;  
4 – источник высокого напряжения

фотоэлементов и ФЭУ, катоды которых покрыты, например, танталом, сплавом меди и бериллия или составом, способным люминесцировать.

Конструкции рентгеновских спектральных приборов многообразны, поскольку определяются типом источника возбуждения, диспергирующего элемента и рецептора. Однако принцип действия, схемы возбуждения и анализа энергий электронов этих приборов имеют много общего (рисунок 3.3.4).

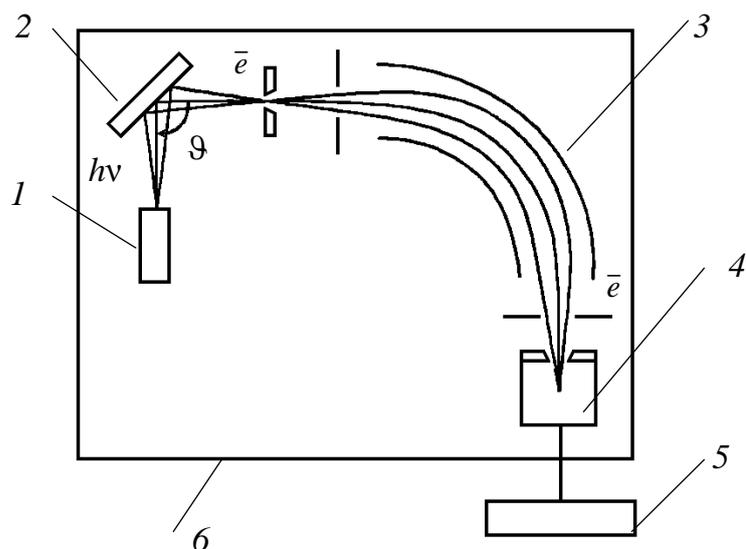


Рисунок 3.3.4 – Принципиальная блок-схема рентгеновского спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – образец; 3 – анализатор; 4 – приемник излучения; 5 – регистрирующее устройство; 6 – защита от внешних полей (магнитное поле земли)

В рентгеновских спектрографах спектр регистрируется на фотопленке, в спектрометрах – с помощью фотоприемников. Конструкции приборов и классификация связаны также с их предназначением (работа с эмиссионными спектрами или спектрами поглощения, с использованием первичного или вторичного рентгеновского излучения).

### 3.4. Физические основы рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА)

В основе РФЛА лежит явление *флуоресценции*, возникающее при бомбардировке анализируемой пробы потоком возбуждающего первичного рентгеновского излучения, источником которого является рентгеновская трубка, (рисунок 3.4.1), питаемая высокостабильным генератором высокого напряжения. Спектральный состав излучения трубки зависит от материала анода. Для большинства областей применения оптимальным является родиевый Rh-анод. Однако в определенных случаях другие материалы могут быть предпочтительнее (например, Mo, Cr, Au и т.д.).

Механизм возникновения флуоресценции (вторичного излучения) похож на механизм первичного рентгеновского излучения, за исключением того, что возбуждение материала пробы происходит при его бомбардировке жесткими рентгеновскими фотонами, а не электронами высоких энергий.

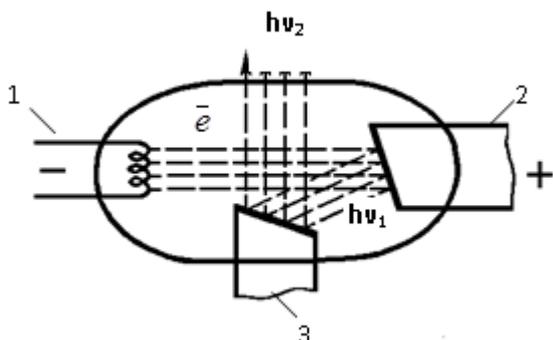


Рисунок 3.4.1 – Рентгеновская трубка для получения вторичного рентгеновского излучателя и ее основные узлы: 1 – катод; 2 – анод–первичный излучатель ( $h\nu_1$ ); 3 – образец–вторичный излучатель;  $h\nu_2$  – флуоресцентное излучение

При этом атомы каждого химического элемента излучают кванты со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества. По этой причине вторичное флуоресцентное излучение атома, называют характеристическим. Однозначное соответствие между энергией характеристического излучения и атомным номером элемента, позволяют определять перечень элементов, составляющих исследуемую пробу, то есть проводить *качественный анализ*.

Наличие зависимости между интенсивностью (количеством квантов) характеристического излучения и содержанием в пробе элемента, которому это излучение принадлежит, позволяет определять содержание элементов в анализируемой пробе, то есть проводить *количественный анализ*.

На рисунке 3.4.2 приведена блок-схема для наблюдения вторичного рентгеновского излучения. В этой схеме кристалл-анализатор играет роль дифракционной решетки, разлагая флуоресцентное излучение в спектр. Счетная электроника фиксирует количество импульсов поступающих от детекторов, определяющих интенсивность отдельных линий.

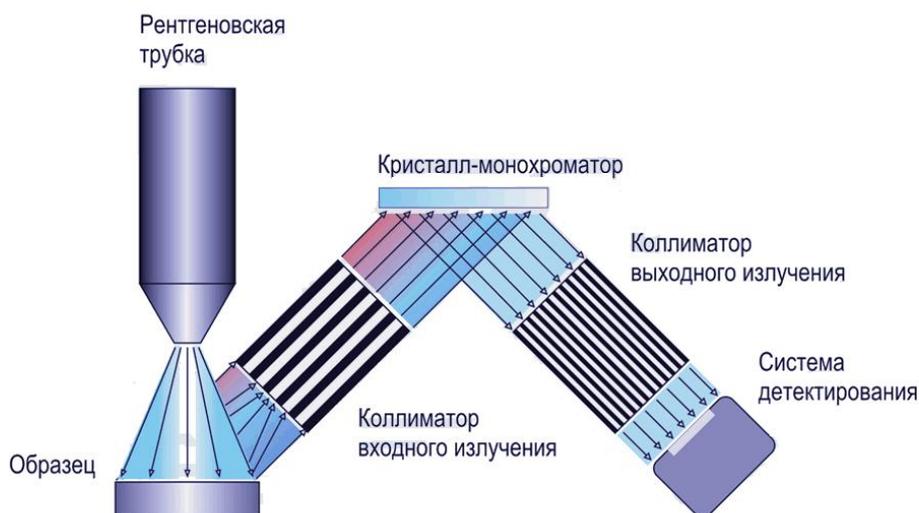


Рисунок 3.4.2 – Принципиальная блок-схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

Анализ и обработка результатов измерений проводится автоматически. Для этого разработаны методики анализа многих элементов в различных типах веществ и реализованы в виде программных пакетов (компьютерных программ).

### 3.4.1 Применение рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Несмотря на высокую стоимость рентгеновских спектрометров, РФЛА широко применяется при анализе металлов и сплавов, геологических объектов, при контроле металлургических процессов и процессов обогащения руд, нефтехимии, биологии, для контроля загрязнений окружающей среды, при анализе космических объектов, определении структуры кристаллов, диагностике заболеваний и пр. Это определяется многими достоинствами неразрушающего метода, такими как:

- универсальность – возможность определения элементов от Mg до U, возможность исследования как жидких, так и твердых образцов в виде таблетированных порошков или компактных твердых тел;
- независимость аналитического сигнала от химической формы элемента и агрегатного состояния вещества;
- широкий диапазон определяемых концентраций ( $10^{-4}$  –  $10^2$  %), высокая избирательность (до 30 элементов одновременно), высокая точность (0,3 – 1,0 %), экспрессность (1-5 минут – время анализа одной пробы).

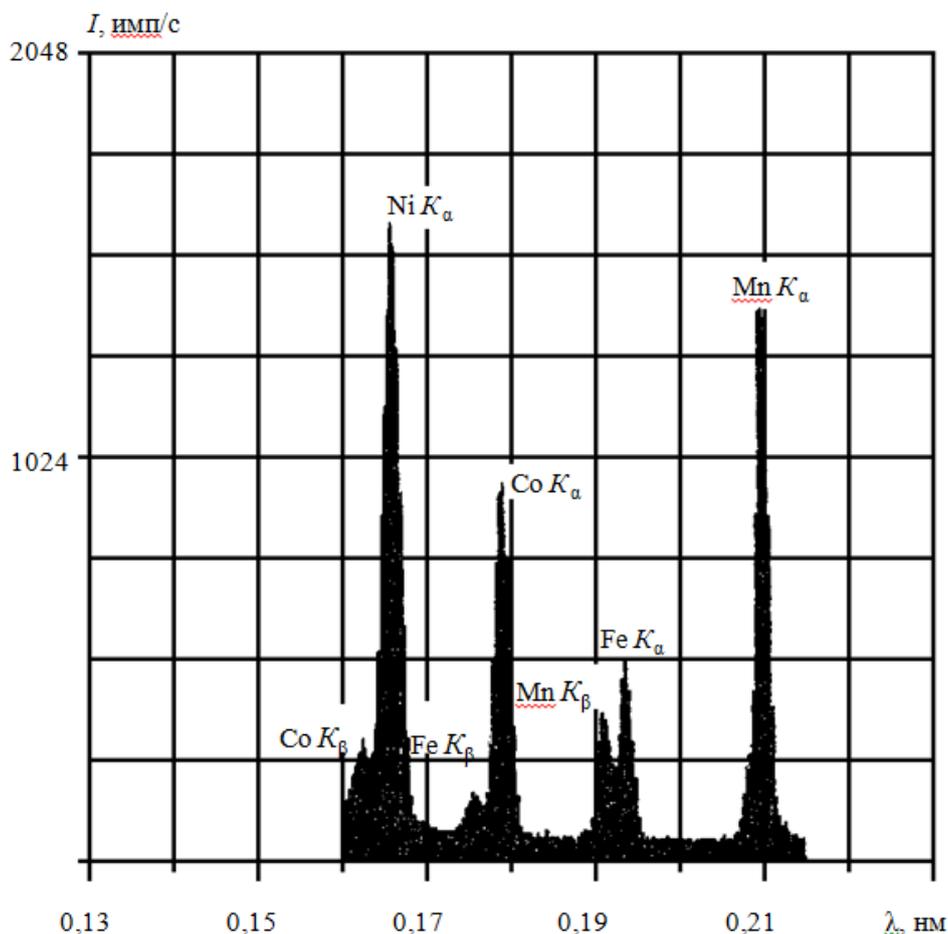


Рисунок 3.4.3 – Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава

– современная высокая техника получения и исследования рентгеновских спектров позволяет определять элементный состав примесей в анализируемой пробе до 0,01 – 0,001 %.

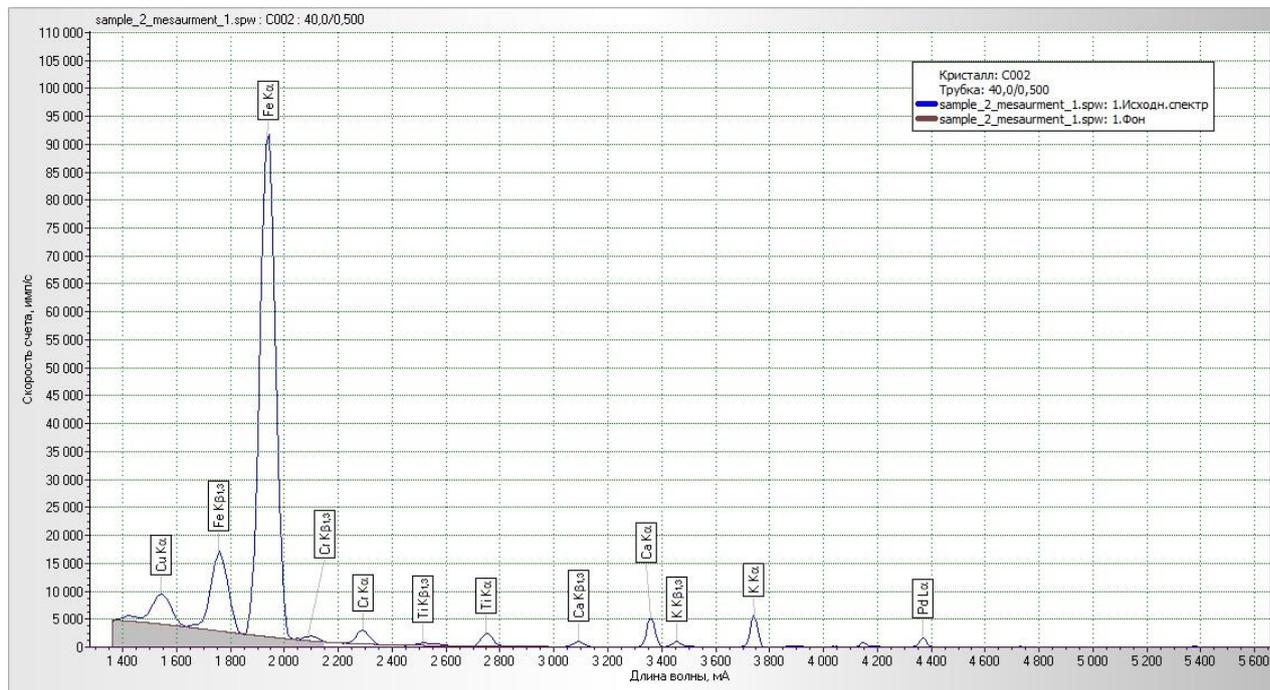


Рисунок 3.4.4 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца почвы

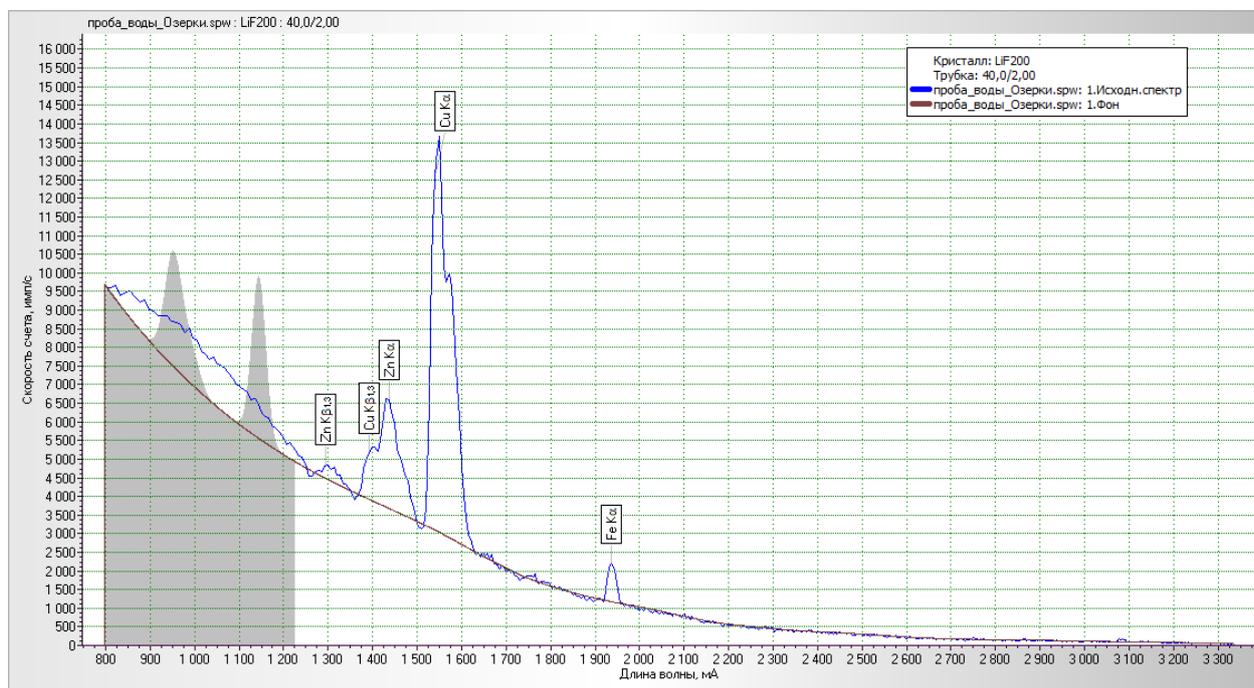


Рисунок 3.4.5 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца воды из озера «Озерки».

Рисунки 3.4.3–3.4.5 иллюстрируют общий вид рентгенограмм и примеры качественного анализа твердых и жидких объектов разного происхождения методом рентгеновской флуориметрии. На рисунке 3.4.3 приведен характеристиче-

ский рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава никеля, марганца, кобальта, железа, представляющий собой распределение интенсивности вторичного рентгеновского излучения по энергиям (длинам волн).

Электронно-магнитная система рентгеновских микроанализаторов (электронный микрозонд типа «PAR»), формируя направленный на образец луч-зонд диаметром 1–2 мкм, позволяют сканировать как поверхность, так и объем анализируемой пробы, определяя состав ее отдельных участков.

### 3.5. Рентгеноструктурный анализ (РСТА)

Рентгеноструктурный анализ основан на явлении дифракции, открытом М. Лауэ в 1912 году. Наиболее ярко дифракция выражена на кристаллических веществах, поскольку кристаллы, обладая строгой периодичностью строения, представляют собой как будто специально созданную самой природой для рентгеновских лучей естественную дифракционную решетку. Именно это обстоятельство делает РСТА наиболее информативным и достоверным методом определения структуры кристаллов.

По дифракционным картинам, возникающим при рассеянии рентгеновских лучей на кристаллических решетках, можно изучать расположение атомов в веществах и процессы, связанные с их перестройкой; определять размеры и предпочтительную ориентацию кристаллитов, можно устанавливать межуатомные расстояния и таким образом изучить кристаллическую структуру твердых тел; исследовать диаграммы состояния сплавов, пересыщенные твердые растворы и т.д. Равным образом рентгеновские лучи применимы и для изучения структуры аморфных тел и жидкостей. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах используется также в специализированных рентгеновских спектрографах для изучения спектрального состава рентгеновских лучей.

Как известно, атомы в кристаллической системе размещены в пространстве в определенном порядке, образуя пространственную кристаллическую решетку. Для определения кристаллической структуры вещества необходимо знать параметры элементарной ячейки кристаллической решетки, координацию атомов, заполняющих кристаллическую ячейку, закон симметрии, которому подчиняется это расположение, и межплоскостные расстояния. Все эти сведения дает *дифракционная картина* – то есть рентгенограмма вещества, которую можно наблюдать, направляя на исследуемый объект пучок рентгеновских лучей.

Дифракционная картина, полученная таким путем на фотопленке или фотопластинке (*лауэграмма*), представляет собой очень большое число закономерных расположенных пятен (рисунок 3.5.1), каждое из которых – след дифракции луча, рассеянного кристаллом. Взаимное расположение пятен отражает симметрию кристалла – по расстоянию между пятнами и по их интенсивности определяют расположение атомов. Далее дифракционную картину анализируют и расчетным путем устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве. Таким образом, по дифракционной картине от различно направленных в кристалле атомным слоям можно выяснить кристаллическую структуру. Дифракционная картина однозначно и индивидуально характеризует исследуемое вещество.

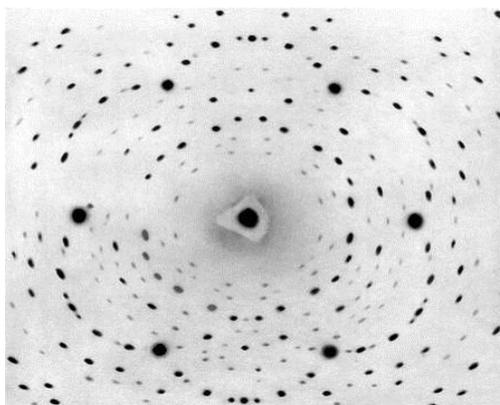


Рисунок 3.5.1 – Лауэграмма берилла.

РСтА кристаллических веществ состоит из двух этапов:

1. определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрию их расположения в пространстве (так называемые, пространственные группы). Эти данные получают путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов;

2. расчет электронной плотности внутри элементарной ячейки с определенной координацией атомов проводят, анализируя интенсивности дифракционных максимумов.

Методами РСтА изучают структуру металлов, сплавов, минералов, неорганических и органических соединений, жидкостей, газов; структурные изменения, протекающие в полимерных материалах при их модифицировании, пластификации, термообработке и т.д. Они находят широкое применение при исследовании витаминов, антибиотиков, белков, гормонов и пр. – уточняются химические формулы, типы связей, молекулярные массы, симметрия и конфигурация молекул.

### 3.6. Рентгенофазовый анализ (РФА).

Исторически одним из первых оптических методов фазового анализа был микроскопический анализ. Впоследствии появились многие другие методы. Открытие в 1912 г. М. Лауэ и его сотрудниками дифракции рентгеновских лучей привело вскоре к разработке одного из самых совершенных методов идентификации различных фаз (веществ) в составе основного вещества – *рентгенофазового анализа*, также основанного на индивидуальности их дифракционных картин.

Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе которой свойства меняются скачком. Причины возникновения фаз, как своего рода примесей, множество. Это может происходить уже на этапе синтеза основного вещества и зависеть, как от его технологических условий, так и от качества исходного сырья. Изменение фазового состава (фазовые превращения) возможно и в процессе последующих целевых обработок. Например, при синтезе CdS (основное вещество) возможно образование одного или нескольких других соединений, таких как – CdO, Cd(OH)<sub>2</sub>, (CdOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, представляющих фазы. В результате мы имеем смесь, со-

стоящую из основного вещества и примесей различных фаз, которые могут существенно исказить требуемые свойства основного вещества.

Как правило, для сложных веществ фазовый состав отличается от их химического состава. Так, если мы имеем окисленную медь, то химический состав образца будет определяться процентным содержанием меди и кислорода. Фазовый же состав будет оцениваться весовым или молярным содержанием чистой меди и ее возможных оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Каждое твердое кристаллическое вещество имеет свою, присущую только ему кристаллическую решетку, – пространственно однородное состояние, характеризующееся определенным элементарным составом и структурой. Изменение кристаллической структуры вещества, по тем или иным причинам, приводит к фазовым превращениям. Каждое кристаллическое вещество имеет не одно, а целый набор присущих ему межплоскостных расстояний, поскольку регулярно расположенные атомы в решетке кристалла можно мысленно рассеять плоскостями в различных направлениях.

Этот набор межплоскостных расстояний является физической характеристикой кристаллического вещества, своеобразным «паспортом», по которому идентифицируют кристаллическую фазу. Рассчитать межплоскостные расстояния можно по уравнению Вульфа–Брэгга (уравнение 3.2.1), сняв рентгенограмму анализируемого материала и определив по ней  $\theta$ -углы, которыми задаются дифракционные направления.

Таким образом, дифракционная картина является своего рода «дактилоскопическим отпечатком» химического соединения, по которому можно устанавливать, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Поэтому метод РФА называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии. Определение вещества в смеси проводится по индивидуальному набору его межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительной интенсивности ( $I$ ) рефлексов.

Рентгенофазовый анализ бывает качественным и количественным.

*Качественный рентгенофазовый анализ* заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний  $d$  и соответствующих им линий в рентгеновском спектре.

*Количественный рентгенофазовый анализ* – определение процентного содержания тех или иных фаз в смеси, основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте.

В рентгенофазовом анализе основным является *метод порошка* (Дебая–Шеррера), в котором пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец. Регистрация рентгенограмм осуществляется при автоматическом синхронном вращении образца и детектора в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания счетчика регистрируются в виде зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения – дифрактограммы (рисунок 3.6.1).

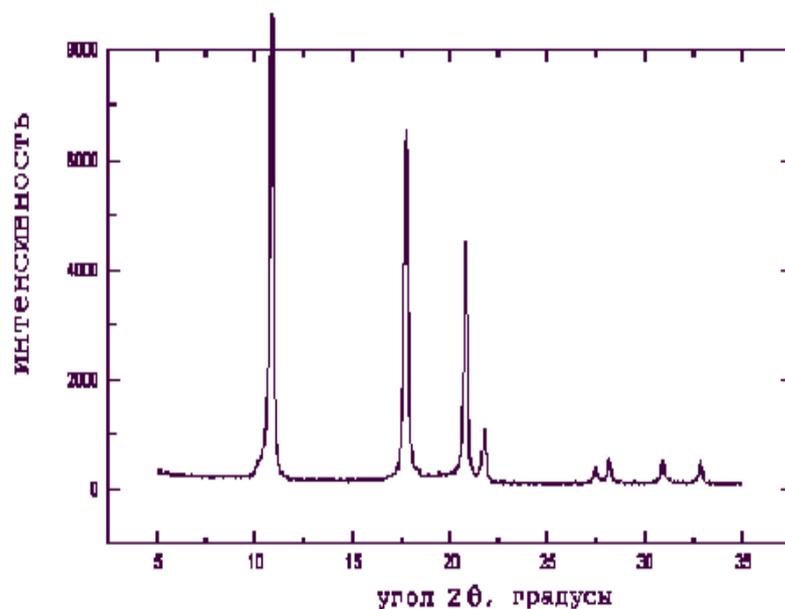


Рисунок 3.6.1 – Фрагмент типичной рентгенограммы поликристаллического образца

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, а каждой фазе соответствует собственная дифракционная картина, то на общей картине дифференцированно присутствуют пики всех фаз. В этом случае дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм всех имеющихся в исследуемом образце фаз. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси.

Так на рисунке 3.6.2, представляющем тройную систему – окисленную металлическую медь, видно, что наиболее интенсивными являются рефлексы от  $\text{Cu}^0$ , а самыми слабыми от оксида одновалентной меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Следовательно, в исследуемом образце меди содержится значительно больше, чем ее окисленных форм –  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

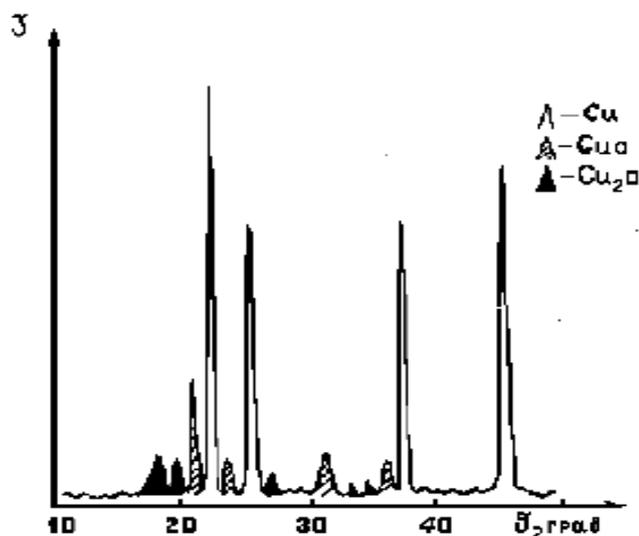


Рисунок 3.6.2 – Дифракционная картина нескольких фаз

Каждый пик является отражением излучения с длиной волны  $\lambda$  от серии плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_i$ , а его положение на рентгенограмме фиксирует угол  $\theta$  или  $2\theta$ . Определенное число дифракционных максимумов и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Сам максимум в рентгенографии принято называть *рефлексом*. Интенсивность рефлексов (пиков) каждой фазы будет зависеть от ее количества в смеси и степени кристалличности.

Начальную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики (рисунок 3.6.2), плохо окристаллизованный неоднородный материал – широкие и низкие. Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид – это пологий максимум с угловой шириной  $10\text{--}20^\circ$ . На рисунке 3.6.3 приведена рентгенограмма, иллюстрирующая изменение рентгеноспектральных характеристик вещества при его последовательном переходе из аморфного состояния в кристаллическое.

Мерой чувствительности рентгеновского фазового анализа служит минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточный для определения его наличия комплект характерных рефлексов (полос). Для разных фаз и разных смесей фаз чувствительность различна. Она тем больше, чем выше «отражательная» способность атомных плоскостей фазы, присутствие которой надо обнаружить.

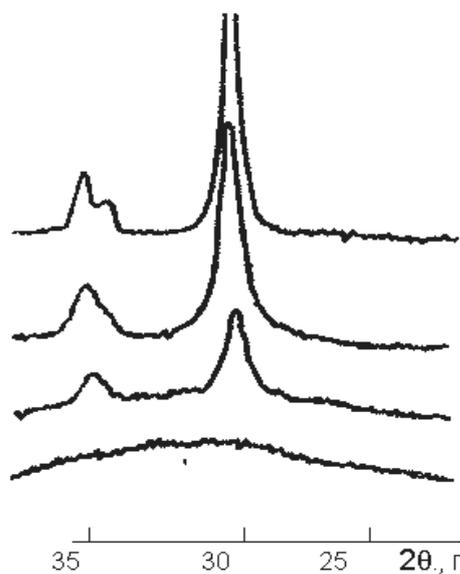


Рисунок 3.6.3 – Рентгенограммы аморфного образца с его последовательной кристаллизацией (снизу вверх).

В основе РФА лежат следующие принципы:

– порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества; каждая кристаллическая фаза, обладая своей индивидуальной кристаллической решеткой, характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний « $d$ » и дает всегда одинаковый

дифракционный спектр, интенсивные линии которого соответствуют линиям, присущим данной кристаллической фазе;

- рентгеновский дифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их индивидуальных дифракционных спектров; по дифракционным спектрам смеси можно количественно оценить соотношение разных кристаллических фаз в образце, степень их кристалличности и аморфности.

В настоящее время регистрация дифракционной картины от порошковых образцов и поликристаллов производится с помощью автоматических дифрактометров (рисунок 3.6.4). Рентгеновский дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором в дифрактометре служат счётчики квантов (сцинтилляционные, полупроводниковые или Гейгера–Мюллера). Дифрактометр по сравнению с рентгеновскими камерами обладает более высокой точностью, чувствительностью и экспрессностью, управление и обработка полученных данных осуществляется через ЭВМ.



Рисунок 3.6.4 – Общий вид автоматического рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия)

Определение фазового состава и расшифровку рентгенограмм изучаемого вещества производят путем сравнения значений  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , найденных экспериментально, с табличными значениями  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , которые представлены в картотеке ASTM (American Society for Testing and Materials). В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

Следует отметить, что практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать следующие задачи: а) определение вида фазы (более общая и сложная задача); б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

## Контрольные вопросы

1. Какова природа рентгеновских лучей и происхождение рентгеновских спектров?
2. Как рассчитывается частота характеристического рентгеновского излучения?
3. Закон Мозли. Теоретическое и практическое значение.
4. Закон Вульфа-Брегга. Его применение.
5. Каково назначение кристалла-анализатора в рентгеноспектральных методах анализа?
6. Источники возбуждения для получения первичного и вторичного рентгеновского излучения.
7. Назовите основные узлы рентгеноспектральных приборов и укажите их назначение.
8. Приведите схему устройства рентгеновской трубки и поясните принцип ее работы.
9. В чем суть рентгенофлуоресцентного анализа, какие физические процессы и явления лежат в его основе?
10. Что лежит в основе проведения качественного рентгенофлуоресцентного анализа?
11. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ.
12. Что является основой рентгеноструктурного анализа?
13. Что такое дифракционная картина и ее роль в рентгеноструктурном анализе?
14. Какое физическое явление и закон лежат в основе рентгенофазового анализа?
15. На чем основан качественный и количественный рентгенофазовый анализ?
16. Чем отличается рентгенограмма моно- и двухфазового образца? Что лежит в основе этого различия?
17. В каких координатах записывается дифрактограмма?
18. Как производят идентификацию кристаллических фаз?

### 3.7. Практические работы по рентгенофлуоресцентному анализу

#### *Работа № 4.*

Изучение влияния гранулометрического состава порошковых образцов почвы на результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФЛА) позволяет проводить качественное и количественное определение химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. Оценка содержания определяемого элемента в пробе возможна при представительном отборе. При анализе порошковых материалов на интенсивность аналитической линии наибольшее влияние оказывает размер частиц пробы.

В данной работе студенту предлагается исследовать влияние гранулометрического состава образцов почвы на результаты качественного анализа. В ходе работы студенты познакомятся с принципом и особенностями метода РФЛА, научатся проводить пробоподготовку образцов, определять гранулометрический состав порошковых проб путем ситового анализа.

#### Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Аппарат рентгеновский для спектрального анализа «СПЕКТРОСКАН МАКС»

Весы лабораторные аналитические

Борная кислота

Фарфоровая ступка

Шкаф сушильный с температурой нагрева до 350 °С

Пресс лабораторный гидравлический ПГР-10

Ситовый анализатор

Этанол медицинский

Ватные диски

#### Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством, порядком работы и техникой безопасности работы на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС» (рисунок 3.6.5).



Рисунок 3.6.5 – Состав аппарата «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»:

- 1 – спектрометрический вакуумный блок, 2 – устройство водяного охлаждения, 3 – вакуумный насос, 4 – компьютер

2. Под руководством лаборанта подготовить прибор к работе:
  - а) включить сетевой фильтр «Pilot»;

- б) включить источник бесперебойного питания нажатием правой нижней кнопки (удерживать в течение 3-5 сек до звукового сигнала);
- в) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;
- г) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);
- д) включить компьютер;
- е) прогреть рентгеновскую трубку в течение 45 мин.
3. Открыть основную рабочую программу прибора, проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне «ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».
4. Подготовить пробу к анализу. Для этого необходимо высушить пробу почвы в сушильном шкафу при температуре 105<sup>0</sup>С в течение 1 часа, высушенную пробу измельчить в фарфоровой ступке. Определить гранулометрический состав почвы путем просеивания в течение 5 минут на ситовом анализаторе. Подготовить образец каждой фракции для анализа следующим образом:
- в кювету, поставляемую со спектрометром, засыпать образец, уплотняя до формирования плоской поверхности, находящейся вровень с краями кюветы;
  - кювету закрыть полиэтилентерефталатной плёнкой толщиной 5 мкм;
  - плёнка закрепляется кольцами, входящими в комплект кюветы.
5. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW спектров» (рисунок 3.6.6).

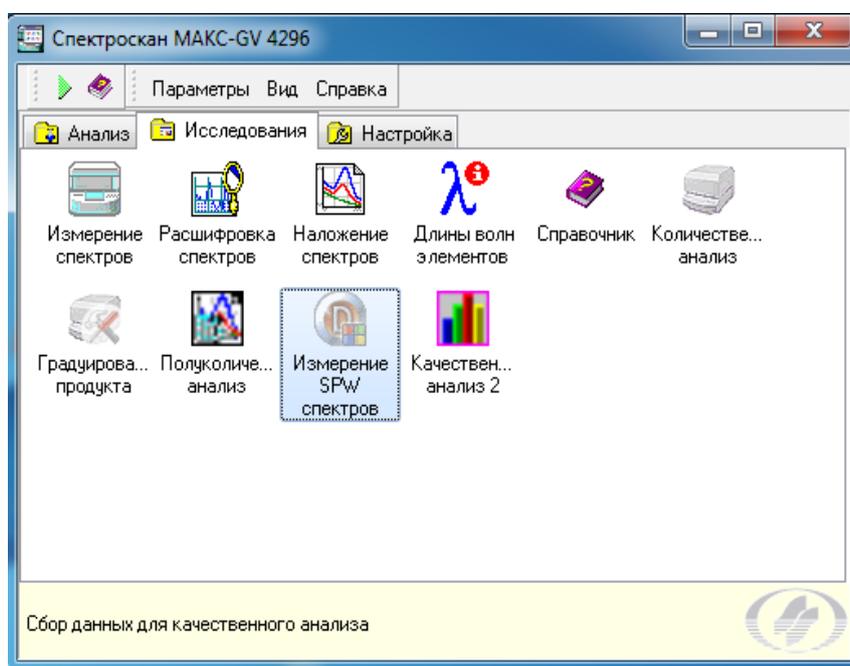


Рисунок 3.6.6 – Окно программы «SpV-4296»

6. Создать новый образец и задать программу измерений:
- выбрать кристалл LiF 200 – весь рабочий диапазон длин волн от 798 мÅ до 3334 мÅ; высокое напряжение 40 кВ; ток трубки 0,5 мА; время экспозиции – 0 сек (экспресс-анализ);

– выбрать кристалл С002, весь рабочий диапазон длин волн от 1362 мÅ до 5572 мÅ; высокое напряжение 40 кВ; ток трубки 0,5 мА; время экспозиции – 0 сек (экспресс-анализ);

– выбрать кристалл КАР, весь рабочий диапазон длин волн от 5239 мÅ до 13500 мÅ; высокое напряжение 40 кВ; ток трубки 0,5 мА; время экспозиции – 0 сек (экспресс-анализ).

7. Поместить подготовленную согласно п. 3 кювету в обойму, обойму в пробозагрузочное устройство спектрометра (рисунок 3.6.7). Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ОК».

8. Запустить измерения «Измерения» – «Пуск».

9. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр. Провести идентификацию спектра образца почвы определив, присутствующие на нем пики на основании справочной таблицы в Приложении А.3.



Рисунок 3.6.7 – Пробозагрузочное устройство спектрометра

10. Сохранить измеренный спектр в графическом редакторе: Файл – Копировать график – вставить в графический редактор и включить его в отчет о лабораторной работе.

11. Повторить измерения согласно п.п. 5–8 для всех подготовленных образцов почвы.

12. Обсудить и проанализировать полученные данные. Сделать выводы по проделанной работе.

13. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

13. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

### ***Работа № 5.***

#### **Определение железа в питьевой воде методом рентгенофлуоресцентного анализа**

Массовую концентрацию металлов, содержащихся в воде, определяют после концентрирования их на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах и последующем

рентгенофлуоресцентном определении массы металлов в полученных фильтраконцентрах. Рентгенофлуоресцентное определение массы ионов металлов основано на измерении вторичного рентгеновского излучения, возбуждаемого первичным излучением рентгеновской трубки и испускаемого атомами металлов на соответствующих каждому металлу длинах волн.

### Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Аппарат рентгеновский для спектрального анализа «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Весы лабораторные аналитические

Плитка электрическая

Перистальтический насос

Колбы конические вместимостью 250 мл.

Стаканы термостойкие вместимостью 500 мл.

Азотная кислота – концентрированная (ГОСТ 11125).

Уксусная кислота – концентрированная (ГОСТ 61).

Буферный раствор натрий-ацетатный с рН 6,0.

Пленка полиэтилентерефталатная ПЭТ-КЭ

Сорбционные целлюлозные ДЭТАТА-фильтры

### Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством, порядком работы и техникой безопасности работы на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (рисунки 3.6.5 и 3.6.7) согласно инструкции (*на рабочем месте*).

2. *Под руководством лаборанта* подготовить прибор к работе:

а) включить сетевой фильтр «Pilot»;

б) включить источник бесперебойного питания нажатием правой нижней кнопки (удерживать в течение 3-5 сек до звукового сигнала);

в) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;

г) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);

д) включить компьютер;

е) прогреть рентгеновскую трубку в течение 45 мин.

3. Открыть основную рабочую программу прибора, проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне «ВИП-250» в меню «Статус» (рисунок 3.5.4) должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».

4. *Подготовить пробу воды к анализу:*

4.1. В стакан объемом 500 мл налить 100 мл пробы воды, добавить 15 мл азотной кислоты, полученный раствор упарить на плитке до влажных солей, не допуская разбрызгивания.

4.2. В стакан с влажным остатком добавить 20 мл дистиллированной воды, и полученный раствор перенести в мерную колбу вместимостью 50 мл; раствор довести до метки дистиллированной водой.

4.3. Раствор подогреть до 50 °С, контролируя температуру в течение всего времени прокачивания раствора; проверить pH нагретого раствора с помощью индикаторной бумаги и добавить буферный раствор до pH 5,0-6,0.

4.4. Полученный раствор далее можно пропускать через каскад из ДЭТА-ТА-фильтров.

5. *Сборка каскада фильтров* (рисунок 3.6.8). Корпус шприцевой насадки (1) наполнить дистиллированной водой, предварительно закрыв нижнее отверстие заглушкой, стеклянной палочкой удалить пузырьки воздуха. Затем последовательно поместить пластиковую сеточку (2), фильтры (бумажный и сорбционный), резиновое кольцо-прокладку (3), поршень (4), затем завинтить верхнюю часть ячейки (5), выдавливая лишнюю воду через отверстия в крышке.



Рисунок 3.6.8 – Шприцевая насадка в разобранном виде:

1 – корпус; 2 - пластиковая сеточка; 3 – резиновое уплотнительное кольцо;  
4 – поршень; 5 – верхняя часть ячейки

Затем на собранную нижнюю шприцевую насадку навинтить нижнюю часть второй насадки, наполнить ее водой и далее собрать вторую насадку аналогично первой.

6. *Фильтрация раствора через каскад фильтров* – концентрирование металла. Шланги перистальтического насоса (рисунок 3.6.9) заполнить раствором образца, контролируя отсутствие пузырей воздуха по всей длине шлангов, подсоединить шланги к верхней части ячейки, снять заглушку и включить насос. Скорость фильтрации не должна превышать 5 см<sup>3</sup>/мин. После окончания фильтрации, разобрать каскад, фильтры высушить на фильтровальной бумаге.

7. Высушенный фильтр поместить в кювету, закрыть полиэтилентере-фталатной плёнкой толщиной 5 мкм, которая закрепляется кольцами, входящими в комплект кюветы.

8. *Провести измерения:*

8.1. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW спектров» (см. рисунок 3.6.6).

8.2. Создать новый образец и задать программу измерений: выбрать кристалл LiF200, задать рабочий диапазон длин волн от 1600 мÅ до 2100 мÅ;



Рисунок 3.6.9 – Общий вид перистальтического насоса

высокое напряжение 40 кВ; ток трубки 0,5 мА; время экспозиции – 2 сек, шаг 0,5 мÅ.

8.3. Поместить кювету в обойму, обойму в пробозагрузочное устройство спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ок».

8.4. Запустить измерения «Измерения» – «Пуск».

9. *Построить градуировочный график.* Согласно п. 7 провести измерения для набора градуировочных образцов.

10. Провести измерения подготовленной по п.п. 3–6 пробы согласно п. 7. По градуировочному графику определить концентрацию металла в воде.

11. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

## 4. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Исследование явления преломления (*рефракции*) света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред – старейший оптический метод, известный еще по работам И. Ньютона, Л. Эйлера, М.В. Ломоносова и др. Термин «рефракция» был введен в науку И. Ньютоном в его книге «Оптика» в начале XVIII века.

### 4.1. Теоретические основы рефрактометрии

Рефрактометрический анализ основан на измерении *показателя преломления*, являющегося одним из параметров, характеризующих взаимодействие света с молекулами вещества, который можно измерить сравнительно просто и с высокой точностью. Методы и средства, используемые для измерения показателя преломления, относятся к разделу оптической техники, который называется *рефрактометрией* (от латинского *refractus* — «преломленный» и древнегреческого μετρέω – «измеряю»).

Свет, падающий на границу раздела двух прозрачных сред (рисунок 4.1.1), частично отражается (ОВ) от поверхности раздела обратно в ту среду, из которой он вышел, а частично (ОС) проходит внутрь второй среды.

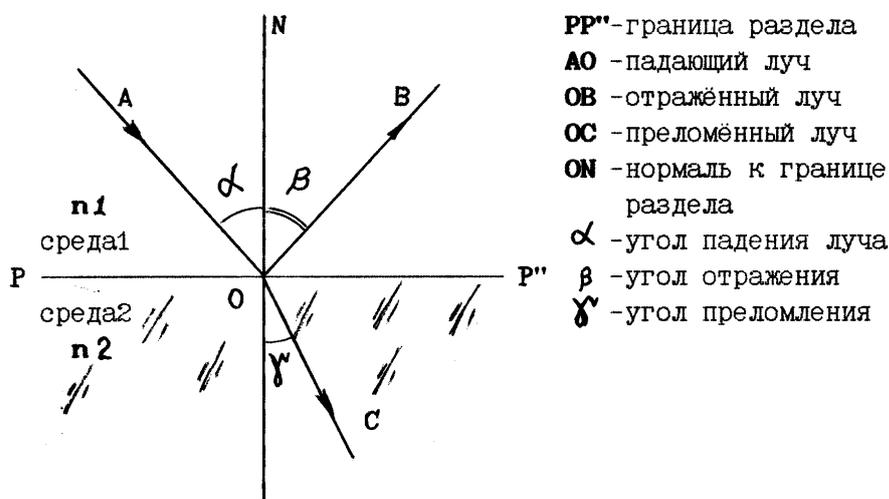


Рисунок 4.1.1 – Отражение и преломление света на границе двух сред.

При этом направление распространения прошедшего во вторую среду луча не совпадает с направлением распространения падающего луча. Такое явление, состоящее в изменении направления распространения луча света при прохождении его через границу раздела двух сред, и называется преломлением (рефракцией) света. Угол между падающим лучом и нормалью к поверхности раздела в точке падения луча (точке О) называется углом падения ( $\alpha$ ). Аналогично вводятся понятия угла отражения ( $\beta$ ) и угла преломления ( $\gamma$ ).

Направление распространения светового луча в двух оптических средах определяется *законом преломления*, который был установлен экспериментально в 1621 году голландским ученым Снеллиусом (1580–1626 гг) и опубликован после его смерти.

Согласно *закону Снеллиуса* преломленный луч лежит в той же плоскости, в которой находится падающий луч и нормаль к поверхности раздела, а отношение синусов угла падения и угла преломления есть величина постоянная для данной пары (1 и 2) сред:

$$\sin \alpha / \sin \gamma = n_2 / n_1 = n_{21} = \text{const} \quad (4.1.1)$$

Константа « $n_{21}$ », являющаяся безразмерной величиной, называется *показателем* (коэффициентом) *преломления* луча на границе раздела двух сред, а  $n_1$  и  $n_2$  – абсолютные показатели преломления первой и второй сред (показатели преломления сред по отношению к вакууму). Для жидкостей и твердых тел *относительный показатель преломления* « $n$ » обычно определяют относительно воздуха, а для газов — относительно вакуума (*абсолютный показатель преломления*).

Среда с большим абсолютным показателем преломления « $n$ » является оптически более плотной. При падении луча света из оптически менее плотной среды в оптически более плотную среду, то есть, при  $n_2 > n_1$ , в соответствии с

уравнением (4.1.1), угол преломления будет меньше угла падения ( $\gamma < \alpha$ ). При увеличении  $\alpha$  до значения  $\alpha = 90^\circ$ , когда падающий луч становится скользющим, достигается предельное значение угла преломления  $\gamma_{\text{пр}}$ . Величину  $\gamma_{\text{пр}}$  можно определить, приняв в выражении (4.1.1)  $\sin \alpha = \sin 90^\circ = 1$ :

$$1: \sin \gamma_{\text{пр}} = n_1/n_2$$

Существование предельного угла преломления означает, что под углами  $\gamma > \gamma_{\text{пр}}$  свет из первой среды во вторую не распространяется.

Если свет падает из оптически более плотной среды в оптически менее плотную среду, то есть,  $n_2 < n_1$ , то выполняется обратное неравенство для углов падения и преломления ( $\alpha < \gamma$ ). В этом случае при увеличении угла  $\alpha$ , преломлённый луч становится скользким при некотором предельном угле падения  $\alpha_{\text{пр}}$ . При  $\alpha > \alpha_{\text{пр}}$  свет не проникает во вторую среду, а полностью отражается от границы раздела, то есть наступает полное внутреннее отражение света. Величину предельного угла падения в данном случае можно найти также из уравнения (4.1.1), положив в нём  $\sin \gamma = \sin 90^\circ = 1$ . При этом

$$\sin \alpha_{\text{пр}} = n_2/n_1.$$

Таким образом, при  $\alpha < \alpha_{\text{пр}}$  свет частично отражается и частично преломляется, а при  $\alpha > \alpha_{\text{пр}}$  полностью отражается. Это показывает – по условию полного внутреннего отражения можно рассчитать показатель преломления, что широко используется в практике рефрактометрического анализа.

Величины « $n$ » зависят от длины волны  $\lambda$  света и температуры. Их значения, при которых производится измерение, обычно указываются в верхнем и нижнем индексах символа « $n$ ». Например, запись  $n_{589}^{25}$  означает, что показатель преломления измерен при  $25^\circ\text{C}$  для желтой  $D$ -линии натрия с длиной волны 589 нм. Часто используют линии спектров водорода ( $\lambda = 656$  нм) и фтора ( $\lambda = 486$  нм).

## 4.2. Рефрактометрия в химии растворов

Применительно к химии рефракция имеет более широкое смысловое значение. Рефракция есть мера электронной поляризуемости атома, иона, молекулы. Поляризуемость электронных облаков в молекулах отчетливо проявляется в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ) поглощении веществ, но в еще большей степени она ответственна за явление, которое характеризуется понятием *молярной рефракции*.

Когда свет как электромагнитное излучение проходит через вещество, то и в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов. Это взаимодействие электромагнитного поля светового пучка и электронного поля, приводит к изменению поляризуемости молекулы и скорости светового потока.

По мере поляризуемости среды возрастает показатель преломления, который, в свою очередь, изменяется симбатно увеличению плотности вещества. То есть с ростом плотности ( $d \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) происходит увеличение показателя преломления:

$$f(n) = rd.$$

Коэффициент пропорциональности « $r$ » назван удельной рефракцией. При умножении  $r$  на молярную массу  $M$  получают *молярную рефракцию*  $R$ :

$$R = Mr.$$

Из уравнений, предложенных для расчета молярной рефракции, наибольшее распространение получила теоретически обоснованная *формула Лоренц – Лорентца*:

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d}$$

Величина рефракции, найденная по этой формуле, практически не зависит от внешних условий (температуры, давления и т. д.).

Таблица 4.4.1

**Атомные рефракции некоторых химических элементов  
и инкрементов кратных связей (20°C,  $\lambda = 589$  нм)**

Элемент	Атомная рефракция	Элемент	Атомная рефракция
Углерод	2,418	Бром	6,865
Водород	1,100	Иод	13,91
Кислород в группах: - OH - O - >C = O	1,525 1,643 2,211	Азот в первичных алифатических аминах	2,322
Хлор	5,967	Инкременты кратных связей:  >C = C< - C $\equiv$ C -	1,733 2,389

В органической химии широко применяется *правило аддитивности молярных рефракций*, в соответствии с которым молярная рефракция соединения равна сумме атомных рефракций элементов, образующих это соединение (табл. 4.1.1), а молярная рефракция смеси веществ равна сумме молярных рефракций ее составных частей.

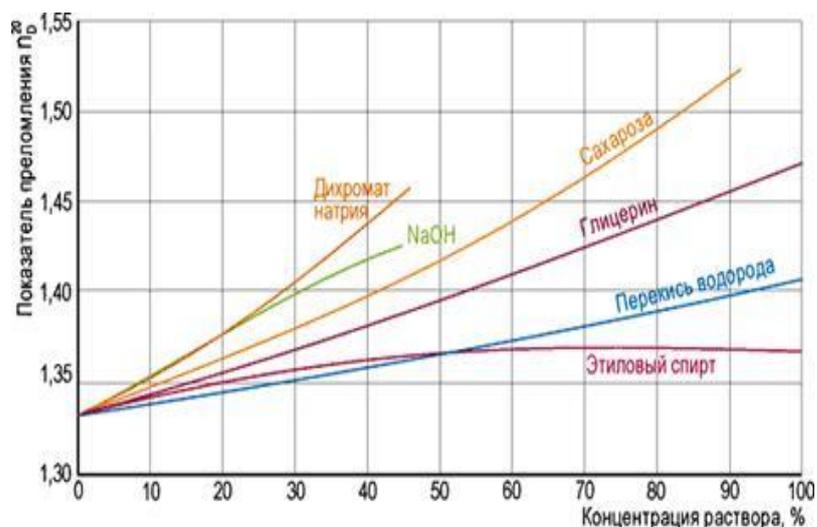


Рисунок 4.2.1 – Зависимость показателя преломления водных растворов некоторых веществ от концентрации.

Обширный экспериментальный материал по рефрактометрии растворов показывает, что для большинства растворов наблюдается линейная зависимость между показателем преломления ( $n$ ) и концентрацией ( $C$ ) растворённого вещества (рисунок 4.2.1), если эта концентрация не слишком велика:

$$C = a + bn,$$

где «а» и «в» - постоянные, подлежащие определению на основании измерений серии стандартных растворов.

В двухкомпонентных системах (образующихся без изменения объема и поляризуемости компонентов) зависимость показателя преломления от состава также близка к линейной:

$$n = n_1V_1 + n_2V_2,$$

где  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – показатели преломления смеси и компонентов, соответственно,  $V_1$  и  $V_2$  — объемные доли компонентов ( $V_1 + V_2 = 1$ ). Чем больше разность показателей преломления компонентов, тем более высокой будет точность анализа.

В рефрактометрии растворов, помимо метода градуировочного графика, пользуются рефрактометрическими таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (для растворов сахарозы, глюкозы, этанола, лекарственных препаратов и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализированных рефрактометров для проведения анализа в медицинской практике, для контроля и исследования пищевой и сельскохозяйственной продукции.

### 4.3. Устройство и принцип работы рефрактометра

Показатели преломления веществ измеряются с помощью специальных приборов – *рефрактометров*. Один из первых рефрактометров был создан в середине XVIII века. М.В.Ломоносов назвал его «квадрантом, придуманным для определения преломлений в химических телах». В наше время рефрактометр яв-

ляется обязательной принадлежностью многих исследовательских и производственных лабораторий. Простота и доступность измерений в сочетании с высокой точностью позволяют рефрактометрическим методам сохранить свое значение и в будущем.

Принцип действия рефрактометров основан на измерении критического угла преломления или угла полного внутреннего отражения при падении света на границу раздела «измеряемый образец – оптический измерительный элемент». В качестве измерительного элемента используется призма из оптического стекла или искусственного сапфира, представляющая собой круговую полированную измерительную поверхность. На нее помещается образец. Наиболее распространены многообразные по конструктивному решению рефрактометры Аббе с призмными блоками и компенсаторами дисперсии, изобретенные Эрнестом Аббе и служащие для измерения показателя преломления с точностью до 0,0001 при длине волны  $\lambda = 589,3$  нм. Принципиальная оптическая схема устройства окулярного рефрактометра Аббе представлена на рисунке 4.3.1.

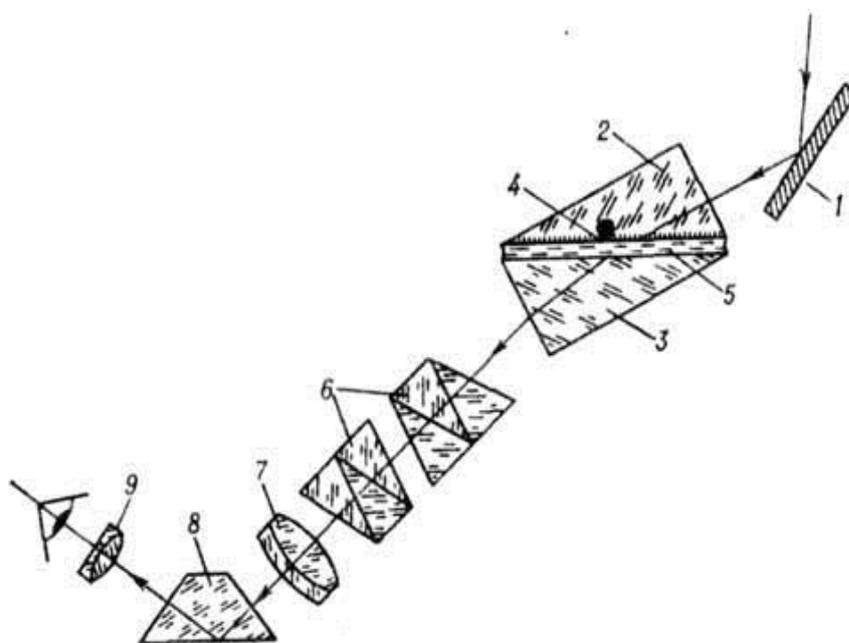


Рисунок 4.3.1 – Оптическая схема рефрактометра Аббе:

- 1 – осветительное зеркало; 2 – вспомогательная откидная призма;
- 3 – основная измерительная призма; 4 – матированная грань откидной призмы; 5 – исследуемая жидкость; 6 – призмы Амичи компенсатора;
- 7 – объектив зрительной трубы; 8 – поворотная призма;
- 9 – окуляр зрительной трубы.

При проведении измерений исследуемый образец помещается на поверхность измерительной призмы (3) с точно известным показателем преломления, которая является основной частью прибора. Луч света, падая на исследуемый образец (5), который находится в оптическом контакте с входной гранью измерительной призмы, служащей границей раздела, претерпевает преломление или полное внутреннее отражение и возвращается обратно в призму. Угол отраженного луча регистрируется датчиком. Из его значения вычитается критический

угол для полного внутреннего отражения, который использован при определении показателя преломления образца.

Освещение в рефрактометрах Аббе производится белым (немонохроматическим) светом. Однако благодаря призмам Амичи (6), состоящим из трех склеенных призм и пропускающим желтые лучи без изменения, показатель преломления в этих приборах относится к *D*-линии натрия. Затем пучок лучей света падает на объектив и фокусируется в окне поля зрения окуляра. В нижней его части видна риска шкалы показателя преломления, по которой считывается измеренное значение с точностью до четвертого знака после запятой.

Современные автоматические цифровые рефрактометры определения показателя преломления (рисунок 4.3.2), – это высокоточные приборы с интуитивным интерфейсом и легким управлением с помощью сенсорно-



Рисунок 4.3.2 – Автоматический цифровой лабораторный рефрактометр  
А. KRUSS Optronic

го дисплея, встроенным модулем Пельтье программного термостатирования и возможностью расширения функций для измерения плотности, pH и др., подключив плотномер, pH-метр, спектрофотометр, поляризатор и пр.

#### 4.4. Применение рефрактометрии

Разработаны многочисленные доступные рефрактометрические методики определения составных частей в двухкомпонентных смесях (водных растворов спиртов, сахарозы, глюкозы, фруктозы, глицерина, кислот, солей и т. д.), содержания этиленгликоля и пропиленгликоля в антифризе, жира в молоке и масле, воды в меде, сывороточного протеина, инверсионных сахаров, йодного числа и др. Показатели преломления многих технически важных смесей сведены в специальные таблицы, облегчающие проведение рефрактометрического анализа.

Коэффициент преломления является одним из физических показателей, указывающих на качество растительных масел и животных жиров, связанным линейной зависимостью с йодным числом (ИЧ). Йодное число – условная величина, характеризующая содержание двойных связей в ненасыщенных соедине-

ниях, и выражается количеством граммов йода, необходимого для насыщения жирных кислот, содержащихся в 100 г. жира или масла:

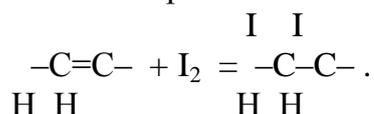


Таблица 4.4.1

**Рефрактометрические показатели некоторых масел**

№ п/п	Название масла	Показатель преломления, n	Йодн число ИЧ	ΣЖК, %	№ п/п	Название масла	Показатель преломления, n	Йодн число, ИЧ	ΣЖК, %
1	Кокосовое	1,4492	6,7	35,2	12	с паприкой *)	1,4680	111,8	62,6
2	Эвкалиптовое	1,4553	39,3	43,7	13	Подсолнечное нерафинир.	1,4681	112,1	62,3
3	Пихтовое	1,4591	60,0	49,2	14	с мятой *)	1,4684	114,1	63,3
4	Оливковое-1	1,4617	75,1	53,1	15	Репейное	1,4689	116,9	64,0
5	Оливковое-2	1,4620	76,7	53,2	16	Омега-3	1,4692	118,8	64,5
6	Миндальное	1,4644	90,4	57,1	17	Рыбий жир	1,4713	131,3	67,7
7	Расторопша	1,4648	92,7	57,7	18	Конопляное	1,4715	132,5	68,1
8	Персиковое	1,4658	98,8	59,3	19	Касторовое	1,4720	135,7	69,0
9	Подсолнечное рафинир.	1,4665	102,8	60,3	20	Льняное	1,4756	157,5	74,7
10	с крапивой *)	1,4670	105,6	61,0	21	с имбирем *)	1,4773	167,8	77,5
11	Горчичное	1,4675	108,7	61,9					

\*) Образцы с растительными компонентами готовились на основе подсолнечного нерафинированного масла

В таблице 4.4.1 приведены экспериментальные данные измерения «n», ИЧ и содержания ненасыщенных жирных кислот для серии жидких растительных масел, по которым построена зависимость ИЧ = f(n) – рисунок 4.4.1. Показатель преломления жидких растительных масел, отражающий их качество, чистоту и степень окисления, будет отличаться в зависимости от происхождения масличной культуры, климатических условий места произрастания. Холодный климат обуславливает накопление в маслах семян растений большего количества присутствующих им более ненасыщенных жирных кислот. Например, льняное масло се-

верного происхождения имеет ИЧ = 190–195, а у полученного из семян льна, выращенного на юге из семян северного льна, ИЧ – около 160.

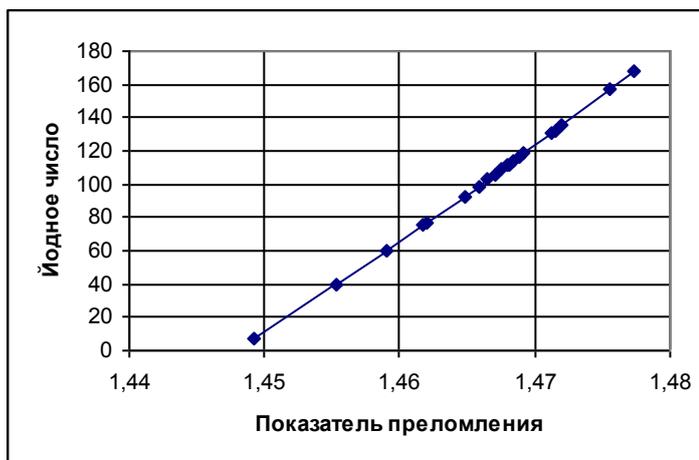


Рисунок 4.4.1 – Зависимость ИЧ =  $f(n)$

По значению показателя преломления определяют подлинность масла и судят о его свежести. Критерием чистоты масла служит совпадение его показателя преломления с надежно установленным и известным табличными значениями «n» (Приложение В.1).



Рисунок 4.4.2 – Влияние природных антиоксидантов на показатель преломления и йодное число нерафинированного подсолнечного масла

Рисунок 4.4.2 иллюстрирует влияние на «n» нерафинированного подсолнечного масла природных растительных антиоксидантов (таблица 4.4.1), активность которых возрастает в ряду – исходное масло, с крапивой, паприкой, мятой, имбирем. Данные, полученные для масляных экстрактов из рассматриваемых растений, показывают разную степень влияния присутствующих в них антиок-

сидантов на йодное число, а значит степень окисленности и биологическую ценность масла при хранении.

Вариантов применения масел и жиров огромное количество. Основным видом деятельности, где используются эти продукты, является пищевая промышленность (кондитерские изделия, соусы, молочные продукты и др.). В большом количестве жиры и различные масла находят применение в медицине, парфюмерии, мыловарении, для приготовления красок, при производстве искусственных смол и пр.

Рефрактометрические методы широко применяются в химической, нефтяной, фармацевтической, пищевой промышленности, в геологии, в сельском хозяйстве для контроля качества зрелости плодов, овощей, семян. В биологических, фармацевтических, химических и физических лабораториях рефрактометры применяются для исследования стекол, жидкого топлива, смазочных и эфирных масел, жиров, крови, различных растворов медицинских препаратов, состава клеточного сока растительного сырья и т.д.

Автоматические (компьютерные) рефрактометры для непрерывной регистрации «n» в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля процессов ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

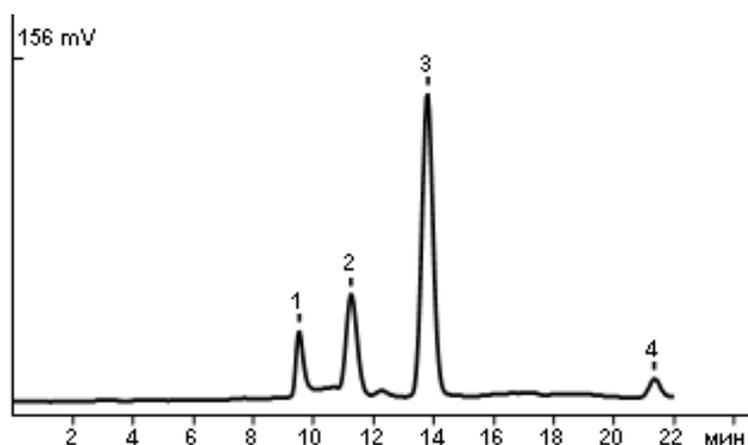


Рисунок 4.4.3 – Хроматограмма яблочного сока:  
1 – сахароза, 2 – глюкоза, 3 – фруктоза, 4 – сорбит.  
Подвижная фаза – вода, объем пробы – 20 мкл,  
детектор рефрактометрический.

На рисунке 4.4.3 приведена хроматограмма яблочного сока, полученная на хроматографической колонке Rezex RCM-Monosaccharide с рефрактометрическим детектированием компонентов разделяемой смеси моносахаридов.

В офтальмологии рефрактомеры применяют для оценки преломляющей силы глаза человека, что используется врачами при диагностике таких заболеваний как близорукость, дальнозоркость и астигматизм. Глаз человека способен видеть благодаря преломлению им лучей света, попадающих на сетчатку. Преломляющая сила глаза измеряется в диоптриях и называется рефракцией глаза.

Газовые интерференционные рефрактометры используют для определения состава газов, в частности для определения содержания горючих газов в воздухе шахт, поиска утечек в сетях газоснабжения и т.д.

### Контрольные вопросы

1. В чем суть явления рефракции?
2. На чем основан рефрактометрический метод анализа?
3. Какие параметры исследуемых объектов доступны измерению методом рефрактометрии?
4. Достоинства и области применения рефрактометрии?
5. Абсолютный и относительный показатели преломления.
6. Предельный угол преломления.
7. Сформулируйте законы преломления и отражения света.
8. Рефрактометр – особенности устройства его оптической системы.
9. Как производится измерение концентраций с помощью рефрактометра?
11. Закон Снеллиуса.
12. Что лежит в основе рефрактометрического анализа масел и жиров?

### Работа № 6.

#### Определение показателя преломления жидких систем методом рефрактометрии

Цель работы – изучение законов преломления и отражения света, освоение методик калибровки по дистиллированной воде, поверки по эталонным веществам, измерения показателя преломления жидких сред (водных растворов глюкозы, сахарозы, глицерина, этанола, меда) в монохроматическом свете и приобретение навыков работы на современном автоматическом цифровом рефрактометре АВВЕМАТ 200.

В задачу студента входит измерение показателя преломления серии стандартных растворов, содержащих анализируемое вещество (аналит – *выдается преподавателем*) и определение концентрации аналита в исследуемом растворе методом градуировочного графика (Приложения В.2 – В.5).

Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Рефрактометр автоматический АВВЕМАТ 200

Аналитические весы.

Штатив с мерными пробирками вместимостью 10 мл.

Полиэтиленовые пипетки.

Стаканчики вместимостью 50 мл.

Набор жидких мер показателя преломления РЖЭ-1 – средства поверки.

Дистиллированная вода.

Этиловый спирт медицинский.

Ватные диски.

Бумажные салфетки.

## Выполнение работы

1. Ознакомиться с техникой безопасности, устройством, руководством по эксплуатации, основными элементами управления (функциями кнопок и программных клавиш) и навигации по меню рефрактометра АВВЕМАТ 200 согласно инструкции (*на рабочем месте*).

Конструктивно рефрактометр выполнен в моноблочном настольном стационарном исполнении (рисунок 4.4.4), оборудован цветным жидкокристаллическим дисплеем с расположенной под ним мембранной клавиатурой для управления.

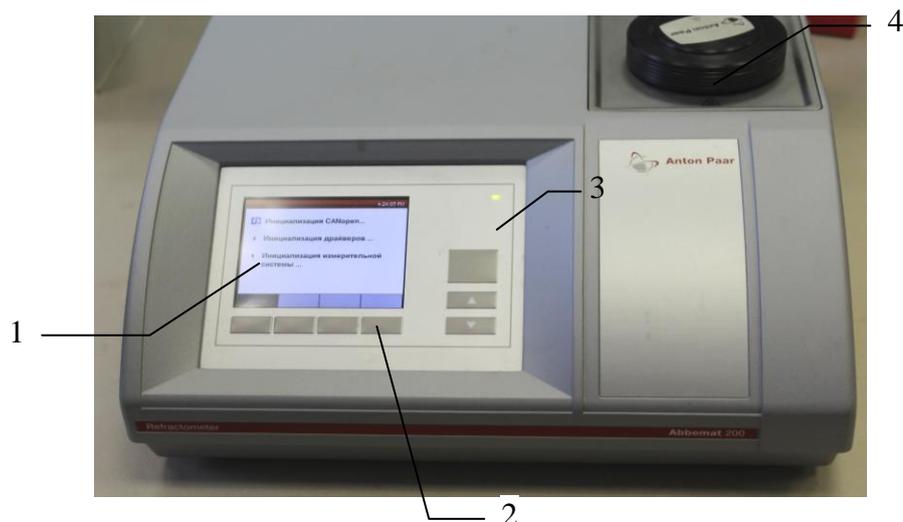


Рисунок 4.4.4 – Внешний вид рефрактометра АВВЕМАТ 200 фирмы Anton Paar GmbH, Австрия

1 – дисплей; 2 – клавиатура; 3 – светодиод индикации включения;  
4 – крышка камеры-гнезда для призмы и образца

Шкала рефрактометра Аббе проградуирована в единицах показателя преломления и в процентах исследуемого вещества. Прибор имеет встроенный модуль автоматического термостатирования измеряемого образца.

2. Включить рефрактометр в сеть, выполнить настройки панели управления и установить шкалу показателя преломления согласно инструкции. Выделить нужный метод, используя кнопку «Method», и нажать «OK».

3. Перед проведением измерений необходимо проверить настройку рефрактометра «на ноль» по дистиллированной воде.

3.1. Для этого открыть крышку камеры-гнезда (рисунок 4.4.2), очистить поверхность измерительной призмы и кювету для образца с помощью гигроскопической хлопковой ваты, смоченной в этиловом спирте, и тщательно протереть бумажной салфеткой. Наличие ворсинок и разводов не допускается.

3.2. С помощью полиэтиленовой пипетки нанести на плоскость измерительной призмы две – три капли дистиллированной воды и закрыть крышку камеры.

3.3. На мембранной клавиатуре нажать кнопку «Start» и дождаться завершения измерений. Красный индикатор указывает на степень выполненных

измерений. Когда измерение закончено, индикатор становится зеленым, что сопровождается сообщением «Measurement finished» (измерение закончено). Если рефрактометр настроен правильно, то показатель преломления воды составит  $n = 1,333$  (Приложение В.6).

4. Получить у преподавателя одну – три меры показателя преломления (Приложение В.7) – эталонных образцов, занести их показатели в таблицу 4.4.1 и провести поверку прибора.

Таблица 4.4.1

**Метрологические характеристики набора жидких мер показателя преломления РЖЭ-1**

Мера показателя преломления	Показатель преломления
1.	
2.	
3.	

**Внимание!** Для проведения процедуры поверки прибора и анализа исследуемого образца производятся те же действия, что и при калибровке, но вместо дистиллированной воды на призму наносится поверочный эталон или анализируемый образец.

4.1. Нанести эталонный образец на измерительную призму. Толщина нанесенного слоя образца должна быть не менее 1 мм. Убедиться, что образец полностью покрывает призму и плотно закрыть камеру крышкой.

4.2. Провести измерение показателя преломления в соответствии с п. 3.3, повторив требования по п.п. 3.1–3.3 не менее 4 раз. Занести полученные данные в рабочую таблицу 4.4.2.

4.3. Удалить измеренный образец с поверхности призмы согласно требованиям п. 3.1. (В некоторых случаях может потребоваться промежуточная очистка с помощью воды или другого растворителя, например этанола или ацетона).

4.4. Провести измерение « $n$ » для остальных эталонных образцов, результаты измерений занести в таблицу 4.4.2.



Рисунок 4.4.2 – Камера-гнездо для измерительной призмы и образца

Таблица 4.4.2 - Показатели преломления эталонных образцов

№	Эталон	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_{cp}$	$\Delta_n$
1							
2							
3							

4.5. Определить среднее арифметическое значение « $n$ » измеренных значений показателя преломления « $n_i$ » по формуле:

$$n = 1/k \sum_{i=1}^k n_i,$$

где  $i = 1, 2, \dots, k$  – номер измерения;  $k$  – количество измерений.

4.6. Определение абсолютной погрешности измерений « $n$ ». Вычислить погрешность измерений по формуле

$$\Delta_n = n - n_0,$$

где  $n_0$  – значение показателя преломления выданного эталона, приведенное в свидетельстве о поверке прибора (Основные метрологические характеристики набора жидких мер показателя преломления РЖЭ-1 – Приложение В.7).

4.7. Оформить результаты поверки. Предел допустимой абсолютной погрешности измерений – 0,0001.

5. Построение градуировочного графика.

5.1. Подготовить серию стандартных растворов аналита, согласно заданию, выданному преподавателем (Приложения В.2 – В.5).

5.2. Соблюдая требования п.п. 3.1 – 3.3, произвести измерение показателя преломления для всей серии стандартных растворов аналита и занести их значения в таблицу 4.4.3, рассчитав погрешность измерений.

5.3. По полученным результатам на миллиметровой бумаге построить градуировочный график в координатах «показатель преломления – концентрация аналита (г/мл или %)», откладывая значения концентрации аналита по оси абсцисс.

6. Определение содержания аналита в исследуемом растворе, выданном преподавателем.

6.1. Произвести измерение показателя преломления аналита в исследуемом растворе, соблюдая требования п.п. 3.1–3.3.

Таблица 4.4.3 - Показатель преломления серии стандартных растворов аналита

№	C, %	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_{cp}$	$\Delta n$
1							
2							
3							

6.2. Установить содержание аналита в исследуемом растворе по градуировочному графику, построенному с помощью серии стандартных растворов.

7. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

8. Прибор и рабочее место привести в порядок и сдать лаборанту.

## 5. ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Сущность термометрических методов анализа заключается в изучении превращений, происходящих в условиях нагревания (охлаждения) сложных систем или индивидуальных соединений при различных фазовых и химических процессах и сопровождающих их тепловых эффектов.

Хронологически исходной точкой появления самого принципа термического анализа можно считать 1886 г. (Франция), когда выдающийся французский физико-химик Анри Луи Ле-Шателье впервые получил термометрические кривые для известняков и глинистых материалов. Небольшое количество глины с равномерной скоростью быстро нагревалось до температуры 1300 К, в то время как Ле-Шателье с помощью вложенной в пробу термопары и подключенного к ее клеммам гальванометра наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу нагревания. Результаты измерения были зарегистрированы фотографированием через равномерные промежутки времени узкой световой полосы, отраженной на фотопластинку от зеркала гальванометра. Основоположником метода в России является академик Н.С. Курчатов (1904 г).

С 1939 г. метод термического анализа уже применяется для исследования наравне с рентгеновскими методами. Принцип измерений, используемый в настоящее время в приборах для термического анализа, несколько отличается от простого метода Ле-Шателье. В современной аппаратуре измерения осуществляются по “дифференциальной схеме”, предложенной Аустеном и усовершенствованной Хоулдсворсом и Каббом в 1923 г. Развитие методов дифференциальной термометрии в направлении повышения точности количественного опреде-

ления тепловых эффектов привело к созданию нового современного метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термометрическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо параметр исследуемой системы в зависимости от температуры. Методы термометрии основываются на следующих явлениях, имеющих место при нагревании: изменении энтальпии вещества (*метод дифференциального термического анализа*); изменении массы вещества (*метод термогравиметрии*); изменении размеров образца при нагревании (*метод дилатометрии*); изменении электропроводности образца при нагревании.

Кривая записи изменения какого-либо свойства вещества от времени нагрева называется в общем случае *термограммой*. В процессе термического анализа можно использовать каждый из перечисленных методов отдельно либо комплексно: одновременно два, три или все четыре метода. Метод одновременного исследования изменения энтальпии и массы одного и того же образца в процессе нагревания получил название метода *дериватографии*.

Важным для всех вариантов термометрии является то, что все чистые вещества имеют индивидуальную термическую характеристику, которая отражает его поведение при нагревании или охлаждении, и зависит от строения, свойств, состояния, структуры, механизма и кинетики превращений. Качественный фазовый анализ основан именно на том, что термические эффекты и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится вещество в чистом виде или в составе смеси с другими веществами, если только они не вступают в химическое взаимодействие друг с другом и не образуют твердых растворов. Большое распространение термометрических методов обусловлено быстротой получения разнообразной физико-химической информации.

## **5.1. Простая и дифференциальная термогравиметрия**

Физические процессы обычно связаны с изменением структуры или агрегатного состояния вещества без изменения его химического состава. Химические же процессы, например, такие как дегидратация, диссоциация, окисление, реакции обмена и др., напротив приводят к изменению химического состава вещества.

Поскольку большинство химических превращений при нагревании сопровождается изменением массы, ценную информацию можно получить, если в процессе линейного увеличения температуры образец взвешивать. Этот принцип положен в основу термогравиметрического анализа.

### **5.1.1. Простой термогравиметрический анализ (ТГ)**

ТГ – это обычная классическая *термогравиметрия*, которая осуществляется прямым фиксированием изменения массы образца ( $\Delta m$ ) при программированном изменении его температуры в процессе нагревания (охлаждения). В конструкцию приборов термогравиметрии входят кварцевые термовесы, с помощью которых, в зависимости от поставленной задачи, непрерывно измеряется

масса образца. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем.

Термогравиметрическая кривая, полученная методом ТГ, называется простой или интегральной и регистрирует общую потерю массы от начала и до конца нагрева. На рисунке 5.1.1 показаны характеристики кривой убыли массы в случае одностадийной реакции, на которой можно выделить две точки: начальную температуру разложения вещества  $t_n$  и конечную температуру  $t_k$ , при которой суммарное изменение массы ( $\Delta m = m_n - m_k$ ) достигает максимального значения, соответствующего завершению реакции. Разность  $\Delta t = t_k - t_n$  называется температурным интервалом реакции.

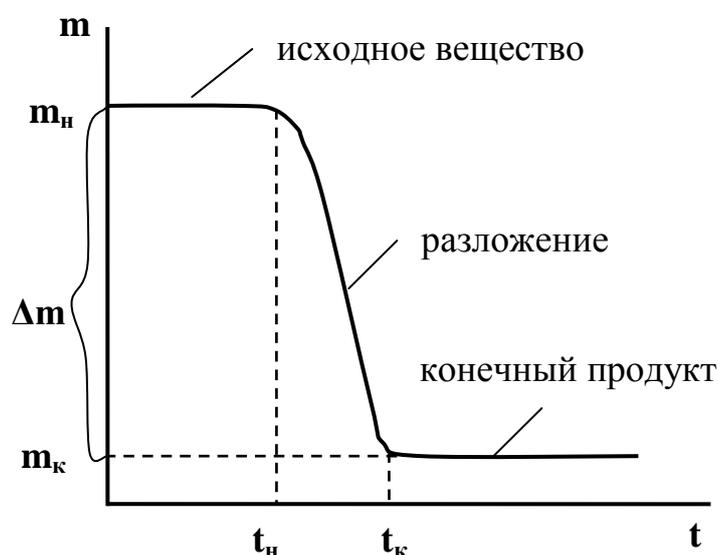


Рисунок 5.1.1 – Общий вид одностадийной ТГ кривой

Внешний вид простой ТГ кривой, содержащей информацию о потере массы вещества, определяется уравнением  $m = f(t, ^\circ\text{C})$ . Горизонтальное плато на начальном участке кривой потери массы говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений (при этом физические превращения не исключаются). Вертикальный уступ на кривой свидетельствует о химическом разложении материала.

При разработке различных методик качественного и количественного простого термического анализа часто возникают трудности в расшифровке кривой потери массы (в граммах или процентах), поскольку не удастся с достаточной точностью и даже достоверностью разделить стадии, непосредственно следующих друг за другом. Это связано с невысокой чувствительностью метода ТГ. При малом тепловом эффекте на единицу массы или небольшом количестве образующейся новой фазы, перегибы на термических кривых, соответствующие фазовому переходу, могут быть не обнаружены.

Данное обстоятельство не позволяет точно определить температуру разложения, а дает лишь приближенную информацию о начале и конце разложения, причем задача значительно усложняется, когда несколько реакций разложения,

сопровожаемые изменением массы, следуют одна за другой или перекрывают друг друга.

С другой стороны, метод термогравиметрии представляет собой один из немногих абсолютных (т.е. не требующих предварительной калибровки) методов анализа, что делает его одним из наиболее точных методов наряду с классическим весовым анализом.

Благодаря этому обстоятельству термогравиметрия находит широкое применение для анализа в металлургии, лакокрасочной и строительной промышленности, производстве керамических материалов, минералогии, органической и неорганической химии и пр. Можно перечислить лишь некоторые из многочисленных областей применения метода ТГ: термическое разложение органических, неорганических и полиминеральных веществ; реакции в твердой фазе; обжиг и прокаливание минералов; определение влажности, а так же летучих и зольных компонентов; исследование кинетики реакций и пр.

### 5.1.2. Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ)

Увеличить чувствительность и информативность метода ТГ позволило использование дифференциального устройства, в основе которого лежит измерение разности температур между измеряемым образцом ( $t_{\text{обр}}$ ) и *эталон* ( $t_{\text{эт}}$ ) – термически стабильным материалом без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся измерения. На этом принципе основаны все дифференциальные термометрические методы анализа, которые, измеряя разницу температур

$$\Delta t = t_{\text{обр}} - t_{\text{эт}}$$

исследуемого образца и эталона, с высокой точностью информируют о процессах, сопровождающих изменение массы исследуемого вещества.

Использование дифференциальной формы записи термограммы, показывающей скорость изменения массы образца ( $\Delta m/\Delta t$ ) от времени нагрева (рис. 5.1.2) позволяет с высокой точностью определять температуру химического процесса постадийно. ДТГ характеризует скорость химических превращений, выделяя, дифференцируя отдельные стадии этих превращений, и дает фактический материал для расчета кинетических параметров.

Как следует из рисунка, пики трех превращений на кривой ДТГ (2) четко разделены. Каждый пик соответствует максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре каждой стадии химического превращения. Дифференциальная запись, позволяя фиксировать отклонение от нулевой линии при разности температур между исследуемым веществом и эталоном, исчисляется сотыми долями градуса.

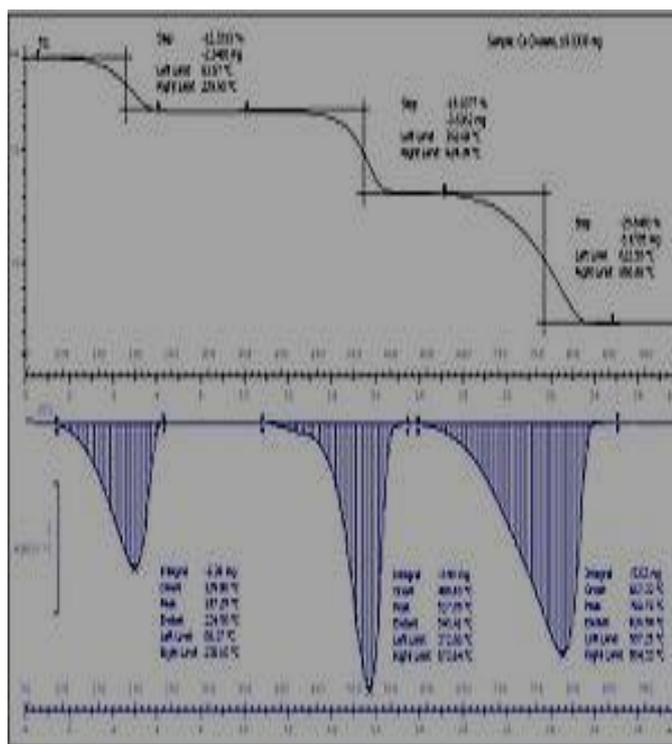


Рисунок 5.1.2 – Кривая ТГ и соответствующая ей кривая ДТГ

К сожалению, ДТГ не дает информации о тепловых эффектах химических реакций и не позволяет обнаружить физические превращения в анализируемом материале. Ответить на эти вопросы позволяет метод ДТА, который предоставляет качественную и количественную оценку наблюдаемым процессам.

## 5.2. Дифференциальный термометрический анализ (ДТА)

Метод ДТА изучает изменение энтальпии ( $\sim \Delta H$ ), теплосодержания системы (образца) при фиксируемой разности температур между образцом и эталоном в процессе программированного нагрева без измерения изменения массы. Для этого по мере нагревания температуру образца сравнивают с температурой эталона – вещества, температура которого практически совпадает с температурой печного пространства.

Если образец анализируемого материала нагревать с постоянной скоростью, то есть в линейном режиме, то передаваемая от печи теплота вызовет повышение температуры образца лишь в том случае, когда в образце не происходит никаких фазовых или химических превращений. Если при некоторых значениях температуры в образце начнутся те или иные превращения, которые сопровождаются поглощением тепла, то есть эндотермические процессы, то подводимое от печи тепло будет тратиться на протекание этих процессов, и образец будет нагреваться медленнее печного пространства. Только после завершения в образце имеющих место превращений, подводимое тепло вновь будет тратиться на повышение его температуры. Может оказаться, что при некоторых значениях температуры в образце начнутся превращения, которые сопровождаются выделением тепла, то есть экзотермические процессы. В этом случае произойдет до-

полнительный разогрев образца, и его температура будет выше температуры печного пространства до тех пор, пока не завершится экзотермический процесс.

Таким образом, при возникновении какого-либо фазового превращения или химической реакции, в образце происходит выделение или поглощение теплоты. В результате на термограммах появляются характерные аномалии – пики, то есть, положительные или отрицательные экстремумы, отражающие наличие в системе, соответственно, экзотермических или эндотермических эффектов. Их графическое проявление отражает рисунок 5.2.1.

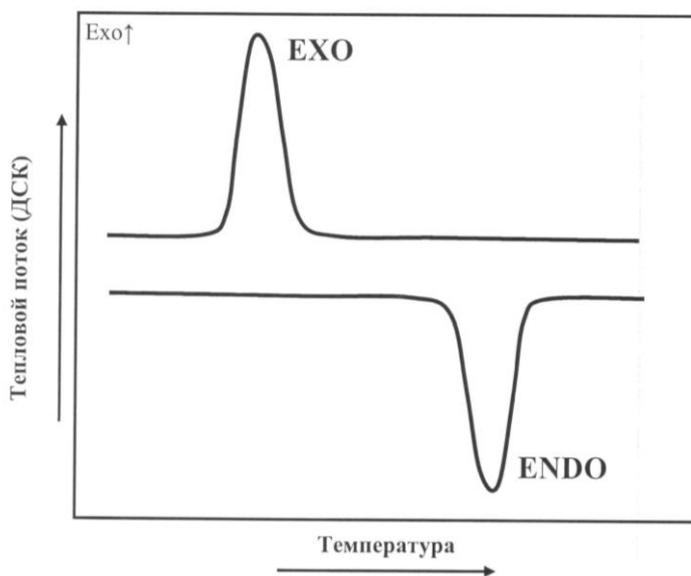


Рисунок 5.2.1 – Эндо- и экзо-термический эффекты на термограмме ДТА

Направление пика определяет характер теплового эффекта, а площадь под пиком пропорциональна величине теплового эффекта. При отсутствии в образце теплового эффекта процесс должен фиксироваться горизонтальным участком на кривой ДТА. Превращения, которые при нагревании сопровождаются экзотермическими эффектами, встречаются значительно реже.

Кривая ДТА позволяет обнаружить даже самые незначительные термические эффекты, но сама по себе она не позволяет определить температуры соответствующих процессов, поэтому дифференциальную форму записи всегда комбинируют с простой, то есть записывают одновременно две кривых:  $t$  – для определения температуры превращения и ДТА – для повышения чувствительности метода.

Таким образом, метод ДТА позволяет дать оценку термической устойчивости анализируемого материала, установить температуру превращения, дает информацию о тепловом эффекте процесса, но этот метод не позволяет отличить физическое превращение от химического.

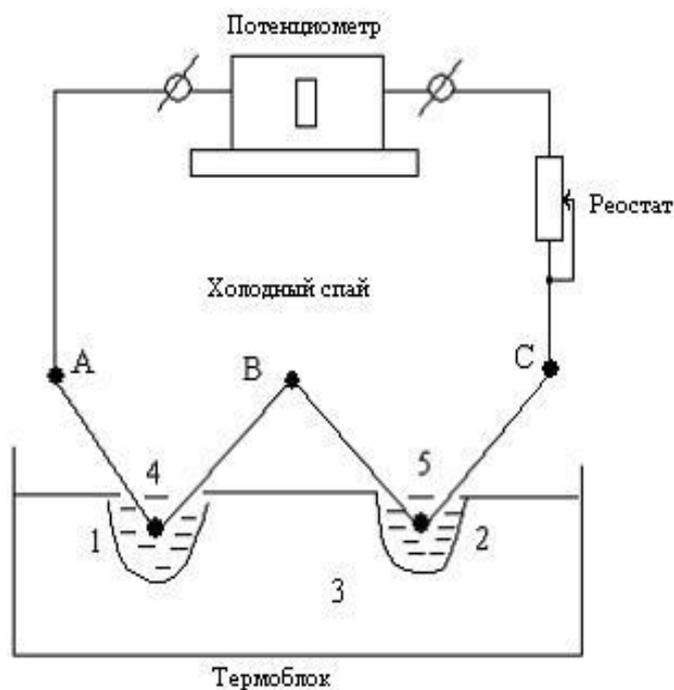
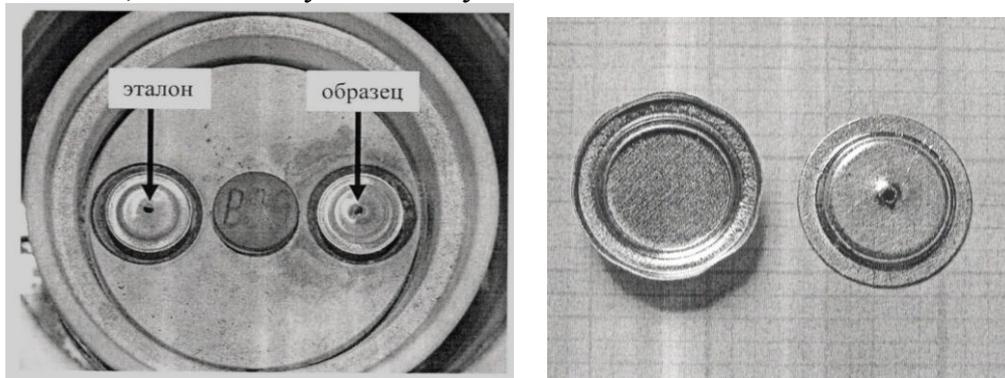


Рисунок 5.2.2 – Блок-схема установки для ДТА

На рисунке 5.2.2 приведена блок-схема установки для дифференциального термического анализа. Вещество, которое необходимо исследовать, и вещество сравнения (эталон) загружают в два разных тигля 1 и 2, изготовленных из жаростойкого материала. Тигли размещают в соответствующих гнездах термоблока 3 (рисунок 5.2.3), позволяющего с помощью электронагревателя повышать его температуру.

В тигли вводят “горячие” концы дифференциальной термопары 4 и 5, соединенные таким образом, что возникающие в них термо-ЭДС имеют противоположные направления (например, при нагревании спая в левой термопаре ток идет от точки А к точке В, а в правой – от С к В). Эти термо-ЭДС при равенстве температур будут взаимно компенсированы и на потенциометре фиксируется нулевая линия, соответствующая отсутствию тока в цепи.



а)

б)

Рисунок 5.2.3 – а) измерительная камера;  
б) алюминиевый тигель с крышкой

В том случае, когда в исследуемом веществе будут происходить какие-либо превращения, сопровождающиеся тепловым эффектом, его температура будет отличаться от температуры, задаваемой в общем термоблоке и, следовательно, в эталоне. В этом случае возникает разность термоЭДС и во внешней цепи возникает фиксируемый ток (дифференциальный). Одна из ветвей дифференциальной термопары (например 5) может служить в качестве простой термопары для фиксации температуры внутри тигля в процессе нагревания вещества.

### 5.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

В ДСК измеряется временная зависимость разности температур тепловых потоков между образцом и эталоном в двух точках измерительной системы в один момент времени. Величина  $\Delta T$  пропорциональна изменению энтальпии образца и эталона. В отличие от метода ДТА, где термопара находится в контакте непосредственно с дном тигля (контейнера с образцом или эталоном) и температура измеряется в одной точке, в методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка (рис. 5.3.1), которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля. Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек, в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения (R), помещают эталон.

Единицами измерения отклика ДСК в общем случае являются мкВ или мкВ/г. При наличии калибровки прибора по чувствительности к изменению разности тепловых потоков их можно перевести в единицы измерения теплоты и получить отклик ДСК в Дж или Дж/г, что крайне важно при измерении энтальпии.

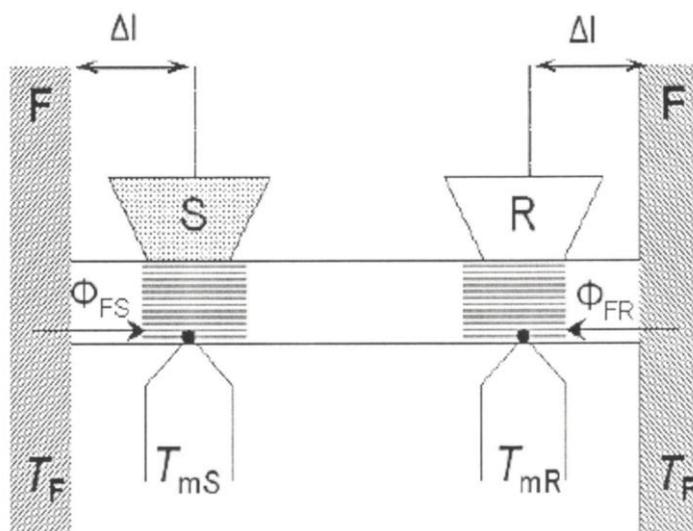


Рисунок 5.3.1 – Схема измерительной камеры в методе ДСК:

F – печь (нагреватель), S – образец, R – эталон;  
 $T_F$ ,  $T_{mS}$ ,  $T_{mR}$  – температуры печи и спаев дифференциальной термопары  
 образца и эталона;  $\Phi_{FS}$ ,  $\Phi_{FR}$  – тепловые потоки

Для калибровки приборов используется набор образцов (стандартов) с точно известными температурами и теплотой фазовых превращений. Для этих образцов измеряются кривые ДСК, и полученные в процессе измерений температуры и теплоты аномалий записываются в так называемые файлы калибровки, где они приводятся в соответствие со стандартными значениями и строится калибровочная кривая. Калибровку проводят в тех же условиях и с тем же материалом тиглей, что и при измерении образца.

Любая аномалия (пик) на кривых ДСК может быть описана следующими параметрами (рисунок 5.3.2):

1. температурой начала пика ( $T_1$ ), которая характеризует начало процесса, и температурой окончания пика ( $T_2$ );

2. температурой максимума (минимума) пика ( $T_3$ ), которая характеризует окончание процесса;

3. площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ( $J = Q/m$ , где  $Q$  – количество поглощенного/выделенного тепла,  $m$  – масса исследуемого вещества). Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

Наличие воспроизводимого пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении обратимого фазового превращения. Однако природу этого превращения невозможно определить исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно при наличии на кривой нескольких термических аномалий. Часто для ее решения требуется привлечение дополнительных методов исследования – дифракционных, оптических и др.

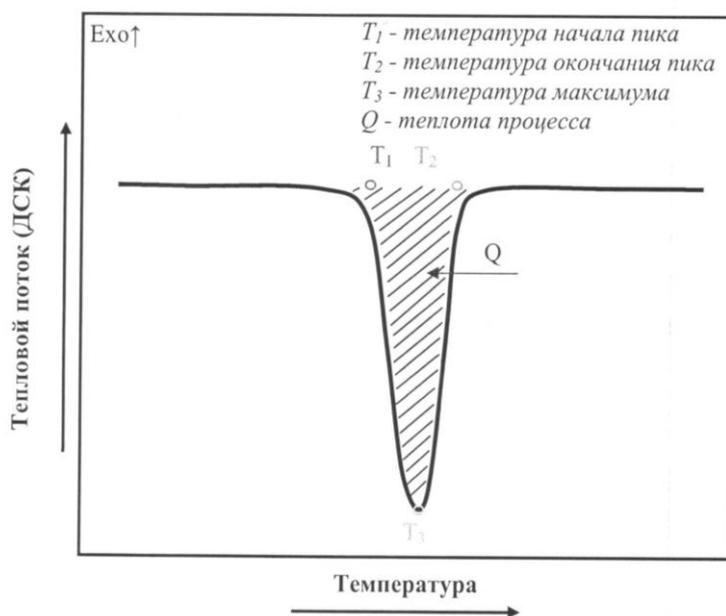


Рисунок 5.3.2 – Обработка пика на термограмме ДСК

Поскольку различные чистые вещества имеют различные значения температуры плавления и энтальпии, эту индивидуальность можно использовать для определения состава исследуемого материала. В случае смеси фаз можно опре-

делить относительное содержание каждой фазы по отношению площадей пиков плавления. Так для смеси двух фаз:

$$m_1/m_2 = S_2J_1/S_1J_2,$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы первой и второй фаз в смеси;  $S_1$  и  $S_2$  – площади пиков плавления, измеренные по данным ДСК,  $J_1$  и  $J_2$  – известные из табличных данных, либо предварительно измеренные теплоты плавления чистых веществ, из которых состоит смесь. Аналогичный подход используется при оценке степени чистоты вещества, относительного содержания в нем примесей.

Методы дифференциальной калориметрии очень востребованы как в фундаментальной, так и прикладной науке, широко применяются для анализа полимеров, продуктов питания, медикаментов, химических реагентов и композиционных материалов. К их достоинствам следует отнести – широкий спектр областей применения, широкий диапазон экспериментальных условий, экспрессность, которые обеспечивают современные приборы-анализаторы ДСК, в автоматическом режиме предоставляющие информацию о тепловых процессах, идущих в образце.

На рисунке 5.3.3 показан современный дифференциальный сканирующий калориметр, управление которого осуществляется с помощью цветного сенсорного дисплея. Дисплей позволяет давать следующие команды: открытие и закрытие печи, калибровка, тарирование, установка расхода реакционного и защитного газов, форсированный старт эксперимента, остановка эксперимента и т.д.



Рисунок 5.3.2 – Общий вид дифференциального сканирующего калориметра DSC<sub>1</sub> фирмы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО

Материал печи – серебро, обеспечивающий высокую скорость передачи тепла от нагревательного элемента к датчику, система термпар – материал золото/палладий, низкоинерционная ячейка позволяют полностью реализовать все преимущества принципа измерения теплового потока и комплекс уникальных особенностей ДСК.

## 5.4. Дериватографический анализ

При помощи метода ДТА легко установить направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями и другими процессами, происходящими в исследуемом веществе под влиянием тепла. С другой стороны, посредством метода ТГ можно с высокой степенью точности определить характер и величину изменения массы пробы с ростом температуры, производить стехиометрические расчеты и вычисления процентного содержания. Исходя из возможностей упомянутых методов, возникла идея их одновременного использования, что обещало большие преимущества. Однако, несмотря на кажущуюся очевидность идеи совмещения методов дифференциально-термического анализа и термогравиметрии они в течение десятилетий применялись порознь. Это неслучайно. Сопоставление кривых ТГ и ДТА, означающих изменение массы и энтальпии, в силу разных причин, было весьма затруднительно.

В 1955 г. венгры Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Эрдеи предложили конструкцию аппарата, основой которого являлась комбинация двух наиболее распространенных термографических методов: дифференциальных термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ДТГ). Аппарат, названный создателями *дериватографом*, позволял одновременно записывать четыре кривые: ДТА, ДТГ, ТГ и Т, то есть одновременно измерять изменение температуры, массы, скорости изменения массы и изменение энтальпии исследуемого вещества.

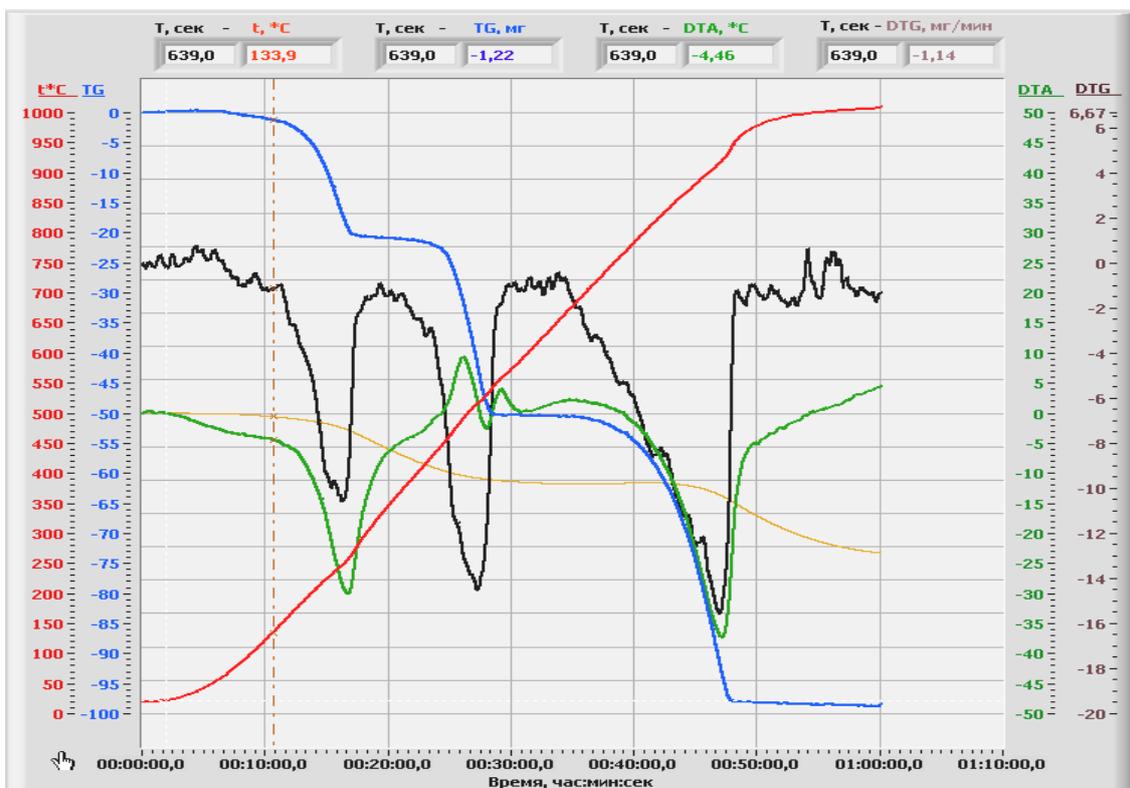


Рисунок 5.3.1 – Общий вид рабочей дериватограммы.

Разработанный комплексный термометрический метод получил название – *дериватография* (от латинского «drivatus», что означает отведенный, отклоненный), а графические кривые (термограммы) – названы *дериватограммами*. Общий вид рабочей дериватограммы, записанной на ленте прибора, приведен на рисунке 5.3.1. Обработка полученных дериватограмм заключается в качественном и количественном анализе кривых Т, ТГ, ДТА и ДТГ на основании известных справочных данных о термометрических свойствах различных простых и сложных веществ, сведенных в специальные таблицы (например, Приложение С.1 и С.2).

Главным элементом дериватографа являются прецизионные кварцевые весы с точностью измерения массы вещества до 0,01 мг и высокочастотные нагревательные устройства с программным регулятором температуры ( $t_{\max} = 1500\text{C}$ ). Скорость нагрева составляет 0,5-24,0 град/мин. Дериватограф включает в себя печь, обеспечивающую быстрый подъем температуры; терморегулятор, задающий скорость нагрева; держатели образцов (тигли и блоки), в которые помещают анализируемый материал и эталон; термодпары, с помощью которых измеряется температура образца и разность температур образца и эталона. С использованием дериватографов за единый цикл удается установить последовательность превращения вещества и определить состав и количество продуктов фазовых превращений.

За прошедшие годы приборы непрерывно совершенствовались. Современные модификации дериватографов представляют собой термоаналитические устройства с микропроцессорным управлением для регистрации и оценки изменений, наблюдаемых в веществах при нагреве.



а)

б)

Рисунок 5.3.2 – Общий вид термогравиметрических анализаторов (дериватографов) фирмы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО с вертикально (а) и горизонтально (б) расположенной печью

На рисунке 5.3.2 представлен дериватографы TGA/DSC, позволяющие осуществлять одновременную регистрацию двух сигналов – ТГА и ДСК, проводить комплектацию масс-спектрометром или ИК-Фурье-спектрометром, что

расширяет возможность доступа к дополнительной информации о реакциях, протекающих в образце и их газообразных продуктах.

Отличительной особенностью встроенных весов в современных термогравиметрических анализаторах является возможность их внутренней калибровки встроенными эталонными гирями. Калибровка по массе запускается автоматически при включении прибора. Ключевое достоинство конструкции многих термогравиметрических анализаторов – горизонтальное расположение печи, позволяющее свести к минимуму влияние газового потока на держатель с испытуемыми образцами, и как следствие на показание измеряемой массы. Дериватографы снабжены безинерционными пишущими механизмами для непрерывной записи кривых нагревания. Цифровая регистрация с машинной обработкой результатов избавляет экспериментатора от рутинной работы и облегчает расшифровку дериватограмм.

К исследованию методами термогравиметрии допускаются любые твердые и жидкие вещества не агрессивные к материалу тиглей. Для измерений необходимы два тигля с крышками. В один из тиглей помещается исследуемый образец, другой тигель часто пустой, используется как эталонный тигель. Материал тиглей определяется максимальной температурой нагрева образца, который не должен реагировать с тиглем. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий (до 600°C), золото (до 900°C), платина (до 1000°C) и корунд (до 1600°C и выше).

Используя в исследованиях методы термометрии, следует иметь в виду, что форма получаемых кривых в некоторой степени зависит от ряда экспериментальных факторов: скорости нагрева, величины навески, степени ее измельчения и плотности упаковки, вида эталона. При медленном нагреве термические пики получаются размытыми и трудно поддаются расшифровке, а при высокой скорости нагрева – четкими, но сдвинутыми в сторону более высоких температур.

Масса исследуемого материала выбирается в соответствии с задачей. Величина навески может составлять от 50 мг до 10 г: чем сильнее тепловой эффект, тем меньшей навеской можно обойтись при анализе. Большие навески приходится брать, если тепловой эффект слабый. Необходимо иметь в виду: чем больше навеска, тем меньше должна быть скорость нагрева при анализе – это необходимо для того, чтобы образец успевал прогреться по всему объему и пики не были смещены в сторону более высоких температур.

Материал при подготовке к анализу измельчают в порошок, поскольку мелкие частицы быстрее прогреваются по всему объему. Если образец для анализа не измельчен, то пики тоже будут сдвинуты в сторону более высоких температур. Однако следует помнить, что чрезмерное измельчение может привести к разрушению структуры материала и, как следствие, к исчезновению одних пиков и появлению других. Измельчение проводят в агатовой ступке агатовым пестиком. Применение металлических или фарфоровых ступок приводит к загрязнению анализируемого вещества материалом ступки. Плотность упаковки образца, помещаемого в тигель, должна быть однородной, чтобы его теплопроводность по всему объему оставалась постоянной.

Термогравиметрия подразделяется на статическую и динамическую. При использовании статического метода оценивают химические превращения и из-

менения контролируемых показателей при заданной постоянной температуре во времени. При использовании динамического метода измерения проводят в условиях изменения температуры с заданной скоростью (10 град/мин).

Таблица 5.3.1

Физические процессы		Химические процессы	
Экзо-эффект	Эндо-эффект	Экзо-эффект	Эндо-эффект
рекристаллизация	десорбция	окисление	разложение
переход из аморфного состояния в кристаллическое	плавление	хемосорбция	дегидратация
	сублимация	хим. взаимодействие	десольватация
	испарение	твердофазные реакции	
полимерные превращения			диссоциация

Динамический метод используется шире и чаще. Эта модификация метода позволяет оценивать как структурные, так и химические изменения при переходе из одного физического или фазового состояния в другое, изучать процессы как физического, так и химического характера, таких как деполимеризации, окисления, определять температуру начала и темп развития процессов деструкции, влияние пластификаторов и различного рода добавок и примесей, поскольку большинство физических и химических процессов сопровождаются тепловыми эффектами (таблица 5.3.1), которые часто связаны с химическими превращениями и обычно под воздействием температуры сопровождаются изменением массы вещества.

### 5.5. ТМА – термомеханический метод

По кривым ТМА устанавливают следующие признаки: аморфность и кристалличность, например, полимера, присутствие в нем пластификатора и наполнителя, изучают деформацию, деструкцию, изменение размеров вещества при термообработке, оценивают различия между собой разных партий пластмасс одного вида и марки. Термомеханические анализаторы применяют в НИИ, заводских лабораториях стекольной, огнеупорной, металлургической, электродной промышленности и др.

#### Контрольные вопросы.

1. Сущность, назначение и классификация методов термометрического анализа.
2. Метод классической термогравиметрии (ТГ).
3. В чем суть метода ДТГ и чем он отличается от метода ТГ?
4. Особенности методов ДТА и ДСК. Их сходство и различия.
5. Какие физические и химические процессы проявляются в эндо- и экзо-эффектах на кривых ДТА и ДСК?
6. На чем основан качественный и количественный анализ методами дифференциальной калориметрии?

7. Как выглядит дифференциальная термограмма в отсутствии фазовых превращений?
8. Для чего нужен эталон при дифференциальной записи термограмм? Какие требования предъявляют к эталону?
9. Как, сопоставляя кривые ДТА и ДТГ отличить эффекты химического превращения от физического?
10. Суть, преимущества и возможности комплексного дериватографического метода анализа.
11. Основные узлы дериватографа и их назначение.
12. Назначение и особенности метода дилактометрии (ТМА).

## 5.5. Практические работы по термометрии

### *Работа № 7.*

Исследование твердых дисперсных веществ методом дифференциальной термогравиметрии  
(задание выдается преподавателем)

В задаче студентам предлагается получить термогравиметрическую кривую неизвестного образца, измерить изменение его массы при программированном изменении температуры отжига и по табличным данным определить состав. Работа знакомит студентов с теоретическими основами и практическими возможностями метода ДТГ при исследовании твердых материалов, границами его применения, правилами обработки и интерпретации полученных данных и принципами работы современного термогравиметрического анализатора TG 409 F1.

Прибор и вспомогательные материалы.

Термогравиметрический анализатор TG 409 F1

Аналитические весы

Тигли с крышками – 2 шт.

Пинцет

Агатовая ступка с пестиком.

Этанол медицинский.

Шпатель для взятия навесок.

Ватные диски.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством дифференциального термогравиметрического анализатора TG 409 F1 (рисунок 5.5.1) и подготовить его к работе согласно инструкции по эксплуатации, программному обеспечению и требованиям по проведению измерений на микротермовесах (*на рабочем месте*).

2. Удостовериться в чистом состоянии поверхности измерительной системы анализатора.

3. Получить у преподавателя образец для проведения анализа и рекомендации по выбору массы образца и материала тиглей.



Рисунок 5.5.1 – Общий вид термогравиметрического анализатора TG 409 F1 фирмы «NETZSCH» (Германия)

4. Руководствуясь методикой по проведению измерений (*на рабочем месте*) выполнить калибровку прибора по температуре для заданных условий (скорость нагрева, тип и материал тиглей, тип продувочного газа и его расход) при пустых тиглях.

5. Провести измерение двух-трех стандартных веществ и определить абсолютную погрешность измерений по температуре плавления ( $T_{пл}$ ) при помощи опции С-ДТА.

6. Подготовка пробы и взятие навески образца ( $m_{нав}$ , г). Взвесить пустой предварительно отожженный на воздухе при  $500^{\circ}\text{C}$  тигель ( $m_1$ , г), поместить в него образец и взвесить тигель с образцом ( $m_2$ , г). Массу навески установить по разнице двух взвешиваний –

$$m_{нав} = m_2 - m_1.$$

**Внимание!** Во избежание загрязнений тиглей и образца не следует брать их руками без защитных перчаток, либо пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на загрязненную поверхность. Это приведет к загрязнению измерительной ячейки.

7. Установить тигель с образцом и тигель-эталон в ячейки calorimetра и выполнить измерения при условиях получения калибровочной кривой по температуре.

8. По окончании измерений отключить систему нагрева, дождаться охлаждения измерительной камеры анализатора до температуры меньше  $100^{\circ}\text{C}$  и извлечь образец.

9. Закрывать измерительную камеру, отключить подачу газа, закрыть кран редуктора.

10. Обработать полученные данные с помощью программы обработки результатов измерений. Пользуясь таблицами в Приложении С.1 и С.2 установить состав вещества, выданного преподавателем.

11. Оформить результаты работы в виде отчета и сдать преподавателю.

### ***Работа № 8***

Исследование тепловых эффектов твердых веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии  
(задание выдается преподавателем)

В данной работе предлагается получить кривую калориметрии неизвестного образца, измерить его температуру и теплоту плавления и по табличным данным определить состав. Поскольку плавление это фазовый переход, происходящий с поглощением теплоты, это явление может быть зафиксировано методом ДСК. На кривых ДСК плавление и кристаллизация наблюдаются соответственно при нагревании и охлаждении как интенсивные эндотермические и экзотермические пики.

Работа знакомит студентов с основными возможностями метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании твердых материалов разной природы и назначения, границами его применения, правилами интерпретации данных и принципами работы современного калориметра DSC 304 F1.

Прибор и вспомогательные материалы.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 304 F1

Тигли с крышками – 2 шт

Пинцет

Аналитические весы

Агатовая ступка с пестиком.

Шпатель для взятия навесок.

Этанол медицинский.

Ватные диски.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с устройством дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (рисунок 5.5.2) и подготовить его к работе согласно инструкции по эксплуатации и программному обеспечению (*на рабочем месте*).

2. Получить у преподавателя образец для проведения анализа и рекомендации по выбору массы образца и материала тигля.



Рисунок 5.5.2 – Общий вид дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы «NENZSCH» (Германия)

3. Взятие навески образца ( $m_{\text{нав}}$ , г). Взвесить пустой тигель ( $m_1$ , г), поместить в него образец и взвесить тигель с образцом ( $m_2$ , г). Массу навески установить по разнице двух взвешиваний –

$$m_{\text{нав}} = m_2 - m_1.$$

**Внимание!** Во избежание загрязнений тиглей и образца не следует брать их руками без защитных перчаток, либо пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на загрязненную поверхность. Это приведет к загрязнению измерительной ячейки.

4. Установить тигель с образцом и тигель-эталон в измерительные ячейки калориметра.

5. С помощью программного обеспечения калориметра создать файл, который будет содержать всю информацию об измерениях.

6. Составить температурную программу измерений ДСК кривой, состоящую из двух циклов – нагрев/охлаждение.

7. Запустить программу измерений ДСК в следующем порядке:

– Режим измерения – нагрев/охлаждение.

– Рекомендуемый температурный интервал 30 – 600°C (либо будет указан преподавателем).

– Скорость нагрева/ охлаждения 10 град/мин.

– Продувочный газ – 20 мл/мин. Защитный газ – 20 мл/мин.

8. Наблюдать пики плавления и кристаллизации. Завершить измерение.

Для точного определения теплоты и температуры плавления материала, измерение кривой ДСК обычно проводят трижды. Температурный интервал следует выбирать таким образом, чтобы в течение измерения пики плавления и кристаллизации проходили полностью, при этом не следует допускать сильного перегрева образца. Для того чтобы извлечь образец из измерительной камеры следует дождаться ее охлаждения до температуры ниже 100°C.

9. По окончании измерений закрыть измерительную камеру, отключить подачу газа, закрыть кран редуктора.

10. С помощью программы обработки результатов измерений установить температуры начала и окончания пиков плавления и кристаллизации, определить погрешность измерений.

11. Определить состав вещества, используя данные таблицы в Приложениях С.1 и С.2.

12. Результаты выполненного задания должны быть представлены в отчете в виде графиков кривых калориметрии, данных о температуре и теплоте плавления, фазовом составе образца.

## **6. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ**

### **6. 1. Поверхность твердого вещества**

Сегодняшний день – эпоха поверхности, – особого структурного, химического и электронного состояния границы раздела фаз любой простой и сложной твердофазной системы

Проблемы поверхности твердых веществ интересуют представителей самых разных отраслей науки, техники и производства, поскольку трудно найти процессы, которые не были бы так или иначе связаны с её химией. Исследования в этой обширной области необходимы для понимания механизма атмосферных явлений, коррозии металлов, адсорбции, катализа, процессов, сопровождающих полировку, измельчение, химическое и радиационное модифицирование, матричный синтез; при разработке композиционных материалов различного назначения, создании носителей для иммобилизации микроорганизмов в промышленных биореакторах пролонгированного действия, наполнителей полимеров, материалов используемых в электронной технике и многого другого. Развитие новых технологий невозможно без углубления представлений о химическом взаимодействии на молекулярно-атомарном уровне, происходящем при соприкосновении различных сред и твердых контактных систем с поверхностью твердого тела.

Прогнозирование свойств поверхности твердых веществ для целенаправленного проведения на ней процессов и оптимального конструирования материалов с заданными параметрами является одной из задач науки о химии поверхности. Ее выделение в самостоятельную область исследования связано с именем Ирвинга Лэнгмюра, которому в 1932 г. была присуждена Нобелевская премия за «выдающиеся открытия и изобретения в области химии поверхности». Через 75 лет, в 2007 г., также за исследования в области химии поверхности была отмечена Нобелевской премией работа немецкого ученого Герхарда Эртлю. Подлинное же рождение физики и химии поверхности твердых веществ и всплеск интереса к ней, произошедший в середине 60-х годов прошлого столетия, связаны с возросшей потребностью в материалах для катализа и микроэлектроники, появлением вакуумных установок, новых инструментальных методов анализа и методик исследования границ раздела фаз. Сегодня поверхность рассматривается как особое состояние твердого вещества со своей химией.

Помимо чисто прикладных целей, изучение свойств поверхности и выявление закономерностей их изменения в зависимости от тех или иных факторов способствует углублению знаний в вопросах биографической энергетики твердого вещества, природы и структуры активных центров, их взаимосвязи с механизмом реакций на поверхности. Это обусловлено тем, что свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества. Они зависят от качества сырьевых компонентов, способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности. Активность и селективность поверхности твердых веществ в тех или иных процессах могут существенно изменяться в результате термообработки, прессования, вакуумирования, воздействия электромагнитного излучения, в зависимости от условий хранения и др.

Всякая реальная поверхность твердого тела, являясь сама по себе одним из основных дефектов трехмерной структуры, неоднородна в геометрическом, химическом и энергетическом смысле. Все виды неоднородности взаимосвязаны между собой. Обычно геометрическая и химическая неоднородность обуславливают энергетическую неоднородность поверхности в целом. Источники неоднородности поверхности многообразны – это изломы, ступени, дефекты, дислокации, выход различных кристаллографических плоскостей и элементов структурных ячеек (вершина, ребро, грань) разной степени искаженности и др.

Обрыв периодичности по разным направлениям кристаллической решетки или матричной сетки, что типично для поликристаллических веществ, усиливает степень всех типов неоднородности поверхности. Он приводит к изменению координационной сферы поверхностных атомов, разгибридации их связей, в результате чего изменяется порядок расположения атомов на поверхности, межатомные углы, расстояния и эффективные заряды. Топография атомов на поверхности существенно отличается от их взаимного расположения в объеме.

Характер и степень неоднородности, зависящие от формы и размера частиц, способа измельчения материала и среды, в которой оно проводилось, предопределяют в конечном итоге химические свойства его поверхности. При этом конкретизируется спектр активных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки (апротонные центры), так и поверхностные функционалы, образовавшиеся в результате процессов модифицирования или взаимодействия апротонных центров с молекулами окружающей среды. Они формируют новую поверхность, изменяя состав, структуру и свойства не только тех центров, которые участвовали в акте адсорбции, но и свойства соседних центров, оставшихся свободными от адсорбата.

## **6.2. Кислотно-основные свойства поверхности**

Считается общепризнанным, что одним из параметров, наилучшим образом отражающим реакционную способность твердого вещества в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства его поверхности. Всеобщее признание данной характеристики кроется в ее природной абсолютности – кроме кислот и оснований (протонных и апротонных) на поверхности любого вещества и тела, находящегося в твердом состоянии, ничего другого нет.

Являясь *объективной структурно-химической характеристикой*, кислотно-основные свойства коррелируют практически со всеми фундаментальными параметрами твердого вещества, отражая его состав и структуру в объеме – степень окисления, заряд и радиус ионов, потенциал ионизации, электроотрицательность, тип кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, работа выхода электрона и др. А также с реакционной способностью, окислительно-восстановительными, сорбционными, каталитическими, люминесцентными, оптическими, электрофизическими, механическими свойствами, фазовым составом, составом композиционных материалов, в том числе и на основе полимерных связующих и др.

Наличие многочисленных корреляций кислотно-основных свойств поверхности практически с любым параметром твердого тела – свойство их многопричинности. Свойство многопричинности означает, что любые изменения в электронной системе твердого вещества или тела под влиянием различных внутренних факторов или внешних воздействий приводят к сдвигу в соответствующем направлении кислотно-основного равновесия, которое выражается в изменении констант диссоциации поверхностных центров и их перераспределении по кислотной силе и типу, то есть, – к изменению кислотно-основных свойств поверхности.

Именно многопричинность кислотно-основных свойств придает им своего рода универсальность, позволяя использовать в качестве легко контролируемого параметра при исследовании материалов неорганического, растительного и животного происхождения, определении оптимальных условий на разных этапах проведения технологических процессов, выборе оптимальных соотношений компонентов, при исследовании процессов, протекающих в твердом теле, независимо от происхождения, в которые оно самопроизвольно или принудительно вовлекается.

Твердые вещества называют твердыми кислотами или твердыми основаниями в зависимости от того, какой тип функциональных группировок (ФГ) на их поверхности доминирует. С современной точки зрения реальная поверхность любого твердого тела гетерогенна и бифункциональна. Во-первых, она несет на себе одновременно как кислоты, так и основания разной силы. Во-вторых, на ней соседствуют центры Льюиса и Бренстеда, переходящие друг в друга в зависимости от характера внешних воздействий. Набор центров разного типа, силы и концентрации формирует дискретно-локальный кислотно-основной спектр, индивидуальный для поверхности каждого твердотельного образца.

Принадлежность к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах элементов вещества на его поверхности. Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень металла ( $Me^{++}$ ), способный акцептировать электронную пару молекулы-адсорбата. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода (неметалла) на поверхности ( $MeO^-$ ) и вступают во взаимодействие по донорно-акцепторному механизму с передачей электронной пары на вакантный уровень адсорбированной молекулы.

Кислоты и основания Бренстеда, образующиеся в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих апротонных центрах, мо-

гут быть представлены гидроксильными группами трех типов –  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{OH}^+$  различной зарядности и молекулами воды, связанными с апротонными основаниями и кислотами, соответственно, по кислотному и основному механизмам.

### **6.2.1. Кисотно-основные параметры поверхности твердофазных систем**

В отличие от жидких систем, оценка кислотно-основных свойств твердой поверхности не столь однозначна, и знание только усредненной (интегральной) кислотности, не всегда достаточно. Большинство процессов, протекающих с участием твердых веществ, носит локальный характер. Их направление и эффективность во многом определяются кислотно-основными параметрами конкретной группы центров. В связи с этим, для выявления «рабочей» группы центров, обеспечивающих возможность протекания того или иного процесса, особую важность приобретает исследование распределения активных центров по кислотно-основному типу и силе и характера его изменения в зависимости от тех или иных условий.

Однако, согласно К. Танабе, полное описание кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ предполагает определение комплекса кислотно-основных параметров (КОП):

- определение интегральной кислотности ( $H_0$  – функции кислотности поверхности);
- определение локальной кислотности ( $q_{\text{ц}(pK_{\text{a}})}$ ) – количества центров данной кислотной силы –  $pK_{\text{a}}(\text{ц})$ ;
- получение распределения активных центров (распределение центров адсорбции – РЦА) по кислотной силе –  $q_{\text{ц}} = f(pK_{\text{a}}(\text{ц}))$ ;
- дифференциацию и идентификацию центров по их принадлежности к протонному и апротонному типам;
- соотнесение локальных кислотно-основных свойств центров ( $pK_{\text{a}}(\text{ц})$ ) с их структурно-химическими параметрами.

### **6.3. Локальная кислотность поверхности твердого тела**

Все процессы и явления, имеющие место на поверхности твердого тела, протекают избирательно на определенных функциональных группах – кислотных или основных, протонных или апротонных, различающихся как по кислотной силе и типу, так и количеству. Количество же активных центров данной кислотной силы на поверхности твердотельных материалов в значительной степени предопределяет не только эффективность процессов протекающих с их участием, но и закономерности межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в дисперсных системах.

Для получения информации о локальной кислотности, то есть кислотности той или иной функциональной группы на поверхности твердых веществ и тел, используются физические и адсорбционно-химические методы. К группе

физических и физико-химических методов, прежде всего, следует отнести ИК-спектроскопию, а также ЯМР, ЭПР, Оже-спектроскопию и электронную спектроскопию для химического анализа (ЭСХА), радикало-рекомбинационную люминесценцию (РРЛ), дающие информацию о состоянии ФГ в широкой области энергий, и методы термостимулированной десорбции, позволяющие определять энергию связи адсорбированных частиц.

В группу адсорбционно-химических методов входят: ионообменная адсорбция из водных, водно-солевых и неводных растворов; адсорбция кислот и оснований (в том числе и индикаторов) из газовых и жидких сред; потенциометрическое титрование в водных и неводных средах с участием и без участия индикаторов. Однако наиболее простым, эффективным и информативным для этих целей является индикаторный метод со спектрофотометрической регистрацией количества центров (ФГ) данной кислотной силы.

Особой проблемой при исследовании кислотности твердой поверхности является выбор корректной шкалы измерения силы кислотных и основных центров Бренстеда. В растворах сила протонных кислот и оснований определяется термодинамическими константами –  $H_0$  (функцией кислотности) и  $pK_a$ . При исследовании в газовой фазе в качестве критерия оценки предложено сродство к протону –  $PA$ . В современных методах квантовой химии протонную кислотность обычно оценивают величиной энергии отрыва протона от поверхности, близкой по смыслу к  $PA$ .

Индикаторный метод относится к разделу аналитической химии поверхности твердого состояния и в его основе лежат процессы адсорбции из жидкой фазы в статических условиях с последующим фотометрическим определением количества адсорбированного вещества. Адсорбентом в данном случае является поверхность твердофазной системы, а роль адсорбата-зонда выполняет кислотно-основной индикатор.

Графически процесс адсорбции в статических условиях описывается изотермой И. Лэнгмюра (рисунок 6.3.1), 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;  $C$  – концентрация вещества в исходном растворе до сорбции, моль/л.

В области низких концентраций, как это видно из рисунка, количество адсорбированного вещества ( $n_x$ ) линейно возрастает до достижения определенного значения  $n_{max}$ , когда  $n_x \approx n_{max}$ , и остается практически постоянным при дальнейшем увеличении его концентрации в растворе. То есть, когда количество адсорбированного индикатора становится равным количеству центров адсорбции данной кислотности на поверхности сорбента, процесс адсорбции прекращается. В системе устанавливается динамическое равновесие.

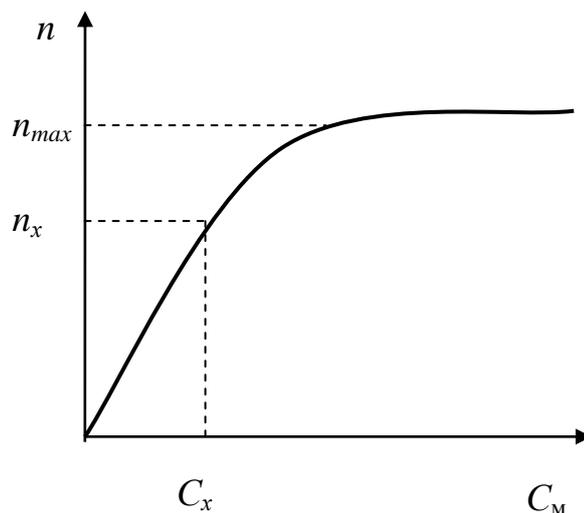
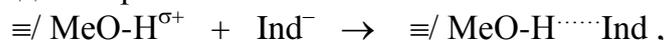


Рисунок 6.3.1 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Следует отметить, что величина  $n_{max}$  для разных веществ, адсорбированных на одном и том же адсорбенте, будет разной. Это обусловлено тем, что реальная поверхность твердого тела энергетически неоднородна, а энергетическая неоднородность подразумевает наличие на поверхности твердого тела нескольких групп центров адсорбции, различающихся по числу центров адсорбции ( $n_{max}$ ), величинам их минимальной энергии и кислотности.

Карту поверхности при исследовании любого твердого вещества или тела индикаторным методом представляют в единицах  $pK_a$  молекул-адсорбатов, характеризуя весь возможный набор кислотно-основных центров через их кислотную силу, выраженную в единицах шкалы pH. Равенство  $pK_{a(u)} = pK_{a(ind)} = -\lg K_{a(ind)}$  означает, что сродство, например, данного основания ( $Ind^-$ ) к протону равно способности центра-кислоты «отдавать» этот протон. Известные и легко измеряемые величины  $pK_a$ , являющиеся мерой протонного сродства оснований и способности кислот отдавать протон, количественно отражают соотношение их кислотно-основной силы и донорно-акцепторных свойств.

Суть метода заключается в адсорбции на поверхности образца серии кислотно-основных индикаторов



охватывающих достаточно широкую область значений  $pK_a$ . Адсорбция – акт мгновений ( $10^{-5} - 10^{-7}$  с) и носит избирательный характер, являющийся следствием элементарного акта компенсации, – комплементарности (дополнительности) донорно-акцепторных свойств взаимодействующей кислотно-основной пары ( $\equiv / MeO - H^{\sigma+} \cdots Ind^-$ ), каковой являются молекула индикатора и ФГ поверхности:

$$pK_{a(ind)} + pK_{B(u)} = 14.$$

Инвариантность интервала сопряжения двух шкал

$$pK_{a_u} = pK_{a_{ind}} \quad \text{и} \quad pK_{B_u} = pK_{B_{ind}},$$

обусловленная константой автопротолиза воды ( $pK_w = 14$ ) и шкалой рН ( $pK_{a_{ind}} = pH$ ), предопределяет величину и знак  $\Delta pK_{a_{ind}}$ :

$$\pm \Delta pK_{a_{ind}} = pK_{a_{ind}} - 7 = (pK_{a_{ind}} - pK_{B_{ind}})/2,$$

ответственную за избирательность элементарного акта адсорбции. Показатель константы диссоциации молекулы индикатора-адсорбата в индикаторном методе является основополагающим параметром.

Поскольку количество адсорбата ( $C_x$ ) на поверхности определяется фотометрически, для проведения анализа необходим некоторый избыток его в исходном растворе, так как метод основан на измерении оптического поглощения ( $A$ ) веществом, оставшимся в растворе после сорбции в избытке. Измерение оптической плотности анализируемого вещества до сорбции ( $A_0$ ) и после сорбции ( $A_1$ ) позволяет оценивать количество центров адсорбции ( $q_{ц}$ ) данной кислотной силы по концентрации индикатора с известным значением  $pK_a$ , адсорбированного на поверхности адсорбента, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера

$$q_{ц} = C_x = (A_0 - A_1) / \varepsilon_{\lambda} l,$$

где  $\varepsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент поглощения индикатора при рабочей длине волны ( $\lambda$ , нм),  $l$  – толщина оптического слоя (кюветы), см.

### 6.3.1. Кислотно-основная схема поверхности твердого тела

При разрыве любой химической связи Me-O-Me (например, при расколе кристалла в глубоком вакууме) на поверхности твердого тела всегда образуются парные центры ( $\equiv/MeO$  и  $\equiv/Me$ ), то есть формируются два набора «биографических» апротонных центров доноров и акцепторов, льюисовских кислот и оснований. Принадлежность центра к донорному или акцепторному типу определит природа центрального атома, тип атомной орбитали, вышедшей на поверхность, и спин локализованного на ней электрона.

При контакте апротонных центров с атмосферной влагой в результате диссоциативного гидроксирования фрагментами молекул воды на поверхности продуцируется соответствующий набор фиксированных протонных функциональных группировок (ФГ),



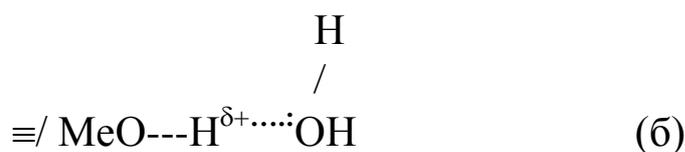
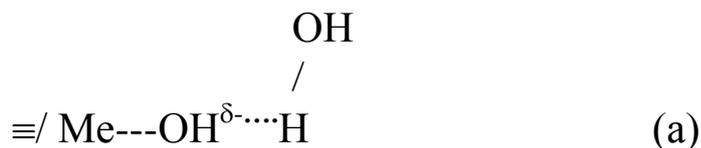
закрепленных кислот и оснований Бренстеда разной силы ( $\sigma^-$  и  $\sigma^+$ ).

В общем виде дискретность функциональных групп твердой поверхности может быть представлена формальной кислотно-основной схемой гипотетической поверхности бинарного оксида-диэлектрика, как модельной системы (рисунок 6.3.2). Кислотная сила центров на ней выражена в единицах шкалы  $pK_a$  ( $= pH$ ). Области апротонных центров – кислот и оснований Льюиса, разделены областью протонных центров Бренстеда. Значению  $pK_a = 7$  на схеме соответствуют



Кислота Льюиса представляет собой вакантный уровень металла, способный акцептировать электронную пару молекулы воды-основания. В водной среде в регионе значений  $pK_a > 7$  имеет место адсорбция индикаторов-кислот.

На образованных в результате диссоциативного гидроксирования кислот и основаниях Бренстеда разной силы возможна физическая адсорбция молекул воды по кислотному (а) и координационному (б) механизмам:



В области значений  $pK_a < 1,1$  и  $pK_a < 12,1$  могут находиться центры Льюиса с пониженным сродством к молекулам воды, не принимающие участия в процессе гидратации. В совокупности все механизмы диссоциативной и молекулярной адсорбции воды формируют гидроксильно-гидратный покров поверхности, отражающий ее кислотно-основные свойства.

### 6.3.2. Распределение центров адсорбции по кислотной силе

Направление и эффективность процессов, протекающих на поверхности или с ее участием, во многом определяются энергетическими параметрами конкретной группы центров. В связи с этим особую важность приобретает исследование и знание *распределения центров адсорбции* (РЦА) по кислотно-основному типу и силе и характера его изменения в зависимости от тех или иных условий.

Наиболее достоверную информацию о реальной ситуации на поверхности может дать достаточно полное распределение активных центров в широком энергетическом интервале с шагом примерно 0,5 – 1,0 единицы контролируемого параметра. Это позволяет, прежде всего, констатировать факт наличия или отсутствия определенных групп центров (ФГ) и получать дискретно-локальный кислотно-основной спектр поверхности.

Используя набор кислотно-основных индикаторов с  $pK_{a(\text{ind})}$  в интервале  $-4,4 \div +17,2$ , кривые РЦА строят в координатах:

$$q_{\text{ц}(pK_a)} = f(pK_{a(\text{ц})}).$$

Полученный таким образом кислотно-основной спектр поверхности твердого тела как неорганического, так и органического происхождения, имеет вид полиэкстремальной кривой, на которой дискретно-локальные группы центров проявляются в виде полос, варьируемых по положению мак-

симумов, ширине и интенсивности, а также в виде структурированных и асимметричных полос. Это говорит о разной степени однородности групп, отличающихся по кислотной силе и содержанию в них центров и возможности их дифференцированной идентификации по групповым признакам.

Изменения в электронной системе поверхности образцов под влиянием тех или иных факторов или внешних воздействий приводит к сдвигу в соответствующем направлении и кислотно-основного равновесия. Это проявляется в изменении соотношения кислотно-основных центров, их констант диссоциации и направлении сдвига всего спектра в целом. При этом может меняться и преимущественный тип поверхности: кислотный – основной, протонный – апротонный.

Иллюстрацией к сказанному могут служить результаты, представленные на рисунке 6.3.3, которые отражают изменение кислотно-основных свойств поверхности кремнезёма ( $\text{SiO}_2$ ) в процессе его отжига. Смещение спектра вправо по шкале рКа после  $t > 400^\circ\text{C}$  говорит об увеличении основных свойств поверхности кремнезема, вызванное удалением координационно-связанной воды и его полиморфными превращениями.

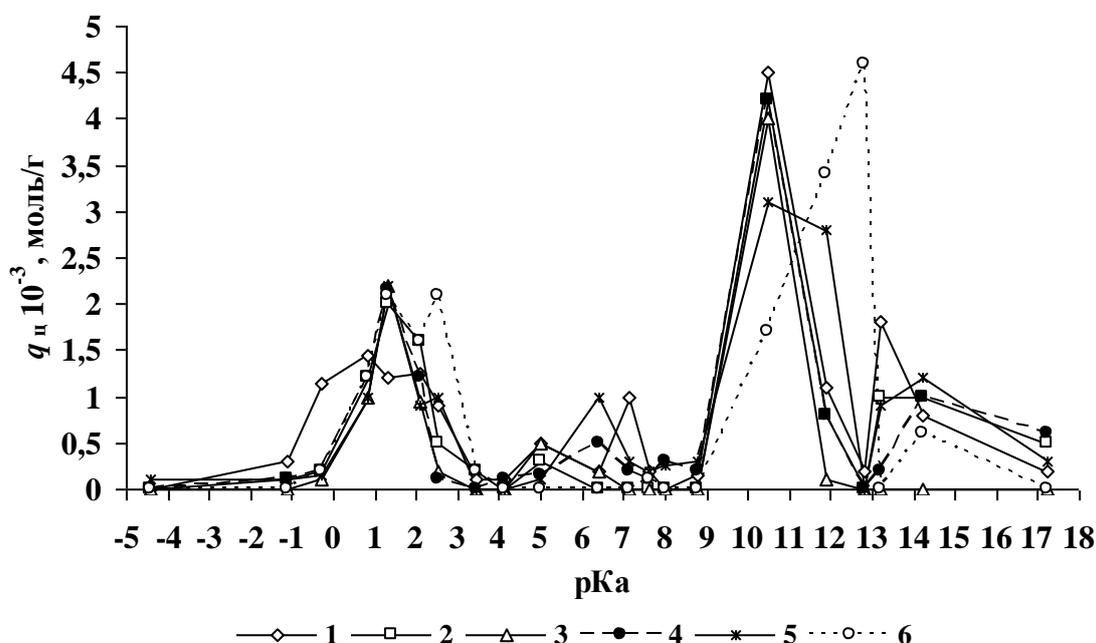


Рисунок 6.3.3 – Кривые РЦА на поверхности кремнезема (силикагель ШСКГ) 1 – 20, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 550, 5 – 800, 6 – 1000°C

Исследования данной серии образцов методом рН-метрии также показали закономерное снижение кислотности по мере увеличения температуры отжига. Поскольку адсорбция индикаторов на поверхности твердых веществ проводится из водной среды, с помощью данного метода оценивают суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду.

Если природа и рКа локальных кислотно-основных ФГ, на которых избирательно протекает исследуемый процесс или которые ответственны за те или иные физические, физико-химические явления (люминесценция, прозрачность

оптической керамики и пр.), известны, это существенно упрощает серийный анализ образцов, позволяя контролировать и целенаправленно изменять их параметры и концентрацию, используя 1 – 2 рабочих индикатора. В противном случае особую важность приобретает исследование и знание распределения центров адсорбции на поверхности по кислотно-основному типу и силе и характера его изменения в зависимости от тех или иных условий и факторов с использованием расширенного ассортимента индикаторов. Именно этот этап обычно предваряет исследование веществ, кислотно-основной спектр поверхности которых не известен.

#### 6.4. Функция кислотности поверхности

Метод РЦА позволяет определить среднюю (интегральную) кислотность поверхности и оценить ее изменения при варьировании тех или иных условий и факторов. Средняя кислотность – функция кислотности ( $H_0$ ) поверхности может быть охарактеризована через показатель кислотной силы единичного центра ( $\overline{pKa}_ц$ ), как среднестатистическую величину от совокупности всех центров ( $\sum q_{pKa}$ ) по данным РЦА:

$$H_0 = \overline{pKa}_ц = \frac{\sum pKa_ц \cdot q_{pKa}}{\sum q_{pKa}}$$

или рассчитана через среднестатистические величины показателей кислотной силы обеих совокупностей (кислот –  $\overline{pKa}_к$  и оснований –  $\overline{pKa}_{ос}$ ), как их полусумма:

$$H_0 = \frac{(\overline{pKa}_к + \overline{pKa}_{ос})}{2} = -\lg(\overline{pKa}_к + \overline{pKa}_{ос})^{1/2}, \text{ где} \quad (6.4.1)$$

$$\overline{pKa}_к = \frac{\sum pKa_к q_{к(pKa)}}{\sum q_{к(pKa)}} \quad \text{и} \quad \overline{pKa}_{ос} = \frac{\sum pKa_{ос} q_{ос(pKa)}}{\sum q_{ос(pKa)}}$$

где  $q_{pKa}$  – количество центров данной кислотной силы,  $q_{к(pKa)}$  и  $q_{ос(pKa)}$  – количество центров-кислот и -оснований данной кислотной силы, соответственно.

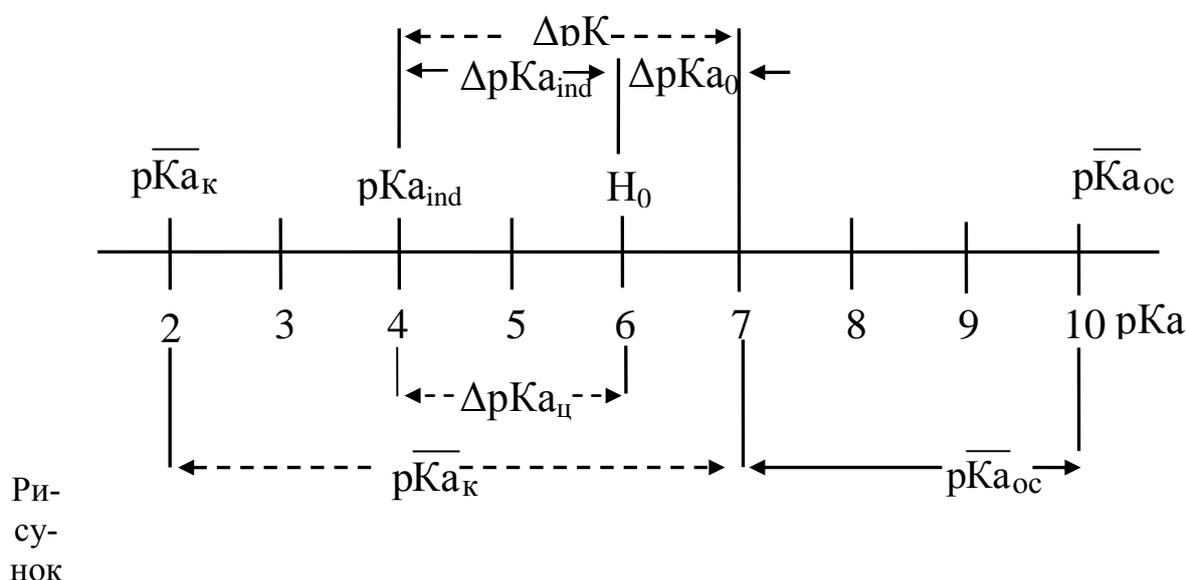
Являясь точкой электронейтральности, в которой донорная и акцепторная функции поверхности равновелики,  $H_0$  отражает её коллективные свойства через локальный характер единичного среднестатистического центра. По определению средняя кислотность, – это мера способности поверхности в целом отдавать (удерживать) протон. Она является функцией состава центров. Кислотная сила ( $pKa_ц$ ), – это локальная характеристика, являющаяся мерой протонного сродства единичного центра.

Взаимосвязь локальных ( $pK_{aц}$ ) и коллективных ( $H_0$ ) свойств поверхности с точкой нейтральности на шкале рН иллюстрирует схема на рисунке 6.4.1, из которой следует, что

$$H_0 = 7 - \Delta pK_0, \text{ где}$$

$$\Delta pK_0 = 1/2(\overline{pK}_K - \overline{pK}_{oc}) = 1/2\left[(7 - \overline{pK}_K) - (\overline{pK}_{oc} - 7)\right] =$$

$$= 1/2(14 - \overline{pK}_K - \overline{pK}_{oc}) = -\lg\left[K_w / (\overline{Ka}_K \cdot \overline{Ka}_{oc})\right]^{1/2}.$$



6.4.1 – Взаимосвязь локальных и кооперативных свойств поверхности

Величина  $\pm \Delta pK_0$  показывает насколько и в каком направлении  $H_0$  смещена относительно точки нейтральности. Параметром, отражающим взаимосвязь локальных и коллективных свойств поверхности, является  $\Delta pK_{aц}$ :

$$\Delta pK_{aц} = pK_{aц} - H_0 = pK_{aц} + \Delta pK_0 - 7.$$

Он же предопределяет и реальную ( $pK'a_{ц} = -\lg(pK'a_{ц})$ ) локальную кислотность центра:

$$pK'a_{ц} = pK_{aц} \pm \Delta pK_{aц},$$

обусловленную, в целом, общим состоянием электронной системы поверхности образца ( $H_0$ ) и способностью граничной орбитали самого центра к поляризации под ее влиянием.

Положение  $H_0$  по шкале рН относительно уровня нейтральности определяет соотношение центов кислот и оснований как протонного, так и апротонного типов, и их кислотную силу. Следует заметить, что, значение  $H_0$ , найденное путем обсчета экспериментальных данных РЦА, в большинстве случаев является

«квазивеличиной». Центров с  $pK_{aц} = H_0$  на поверхности может и не быть, поскольку  $H_0$  является величиной среднестатистической.

Помимо индикаторного метода РЦА, интегральная кислотность твердой поверхности может быть определена методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) с использованием кислотно-основных индикаторов, кинетической рН-метрии и потенциометрическими методами определения точек изосостояния ( $pH_0$ ). Все методы чувствительны к изменению состава ФГ на поверхности твердого тела. Преимущество метода кинетической рН-метрии в его доступности, простоте и экспрессности.

### 6.5. Примеры практического применения индикаторного метода – РЦА

Работы по применению индикаторного метода для исследования композиционных материалов показали, что межфазовое взаимодействие компонентов системы часто носит рекомбинационный характер, зависит от структурно-химической природы и состояния поверхности твердой фазы, природы растворителя, строения молекулы полимера и состава его ФГ, избирательно взаимодействующих с энергетически подходящими центрами поверхности.

Избирательность процессов адсорбции, протекающих на поверхности твердых тел, или с ее участием в межфазных взаимодействиях с полимерными связующими, растворителями, диспергаторами, твердотельными компонентами, также как и адсорбция кислотно-основных индикаторов, обусловлена комплексностью (дополнительностью) донорно-акцепторных свойств ФГ взаимодействующих пар.

В данном разделе приведены примеры использования метода РЦА при исследовании материалов различной природы, назначения и происхождения.

1. *Рекомбинационное взаимодействие кислотно-основных центров Льюиса при термообработке оксида циркония.* Исследование гранул оксида циркония  $ZrO_2$  для оптической керамики (полученных из суспензии с ПММА – полиметилметакрилатом) показало (рисунок 6.5.1, а), что взаимодействие полимера с поверхностью оксида проявляется в снижении интенсивности полосы с  $pK_a = +6,4$ . Это можно связать с преимущественной адсорбцией его именно по данным центрам и селективно-локальным характером процессов, протекающих на поверхности твердого тела в гетерофазных системах.

Повышение интенсивности полос в кислотном регионе шкалы  $pK_a$  для образца (2) согласуется с увеличением кислотности поверхности ( $pH = 4,82$ ) и обязано проявлению на его кривой РЦА функциональных группировок адсорбированного полимера. Поверхность исходного порошка  $ZrO_2$  имела слабокислый характер ( $pH = 6,75$ ). При этом полоса с  $pK_a = +10,5$ , за которую ответственны центры  $Zr-OH$ , не меняя интенсивности, смещается в область более высоких значений. По существу кривая (2) представляет кислотно-основный спектр поверхности  $ZrO_2$ , модифицированной ПММА.

Анализ РЦА на поверхности образцов, отожженных при температурах 770, 1070 и 1670 К (рисунок 6.5.1, б) показывает, что после отжига при 770 К вновь увеличивается содержание центров с  $pK_a = +6,4$ , что можно объяснить их

освобождением после выгорания полимера. Отжиг при 1070 К приводит к резкому снижению интенсивности полосы +6,4 с ее дифференциацией на две (рКа = +5,0 и +7,3) и разнонаправленному сдвигу полос с рКа = -0,3 и +10,5, соответственно, в положение -0,91 и +12,8.

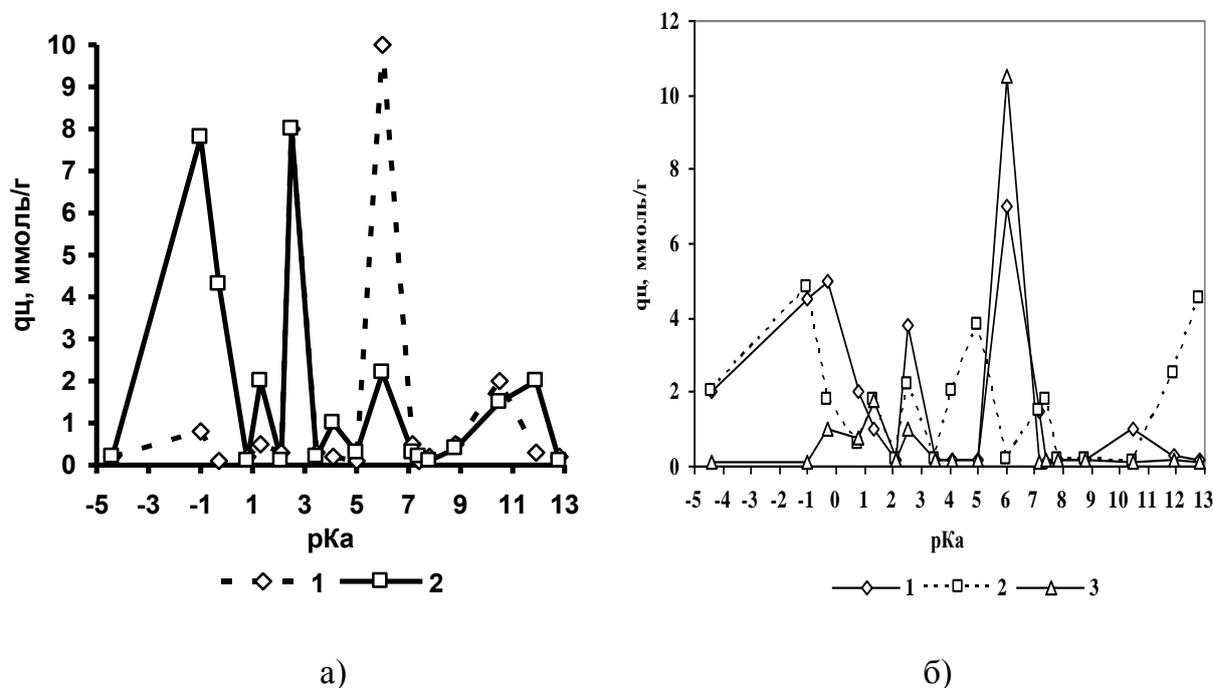


Рисунок 6.5.1 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности ZrO<sub>2</sub>: а) 1 – исходный порошок ZrO<sub>2</sub>; 2 – ZrO<sub>2</sub>, гранулированный с ПММА; б) гранулы ZrO<sub>2</sub> отожженные при: 1 – 770; 2 – 1070; 3 – 1670 К.

При 1670 К снова имеет место резкое увеличение интенсивности полосы +6,4 и исчезновение полос с рКа = -0,91 и +12,8, что позволило предположить возможность рекомбинационного взаимодействия кислотно-основных льюисовских центров при спекании, соответственно, ZrO<sup>-</sup> и Zr<sup>++</sup> и образование связи Zr-O-Zr, так как в спектре, соответствующем 1070 К, интенсивности указанных полос близки по своим значениям. Структурно-механическая прочность гранул, отожженных при 770, 1070 и 1670 К, также возрастает с повышением температуры и составляет, соответственно 5·10<sup>4</sup>, 1,9·10<sup>5</sup> и 3·10<sup>5</sup> кг/м<sup>2</sup>.

Исследование гранул ряда оксидов с варьируемым содержанием на их поверхности центров с рКа = +6,4, модифицированных ПММА, показало закономерное повышение их прочности при отжиге с увеличением количества центров данной кислотной силы, подтверждая селективный характер процессов, протекающих на поверхности твердого тела. Отсутствие достаточного числа центров приводит к пассивации гранул и снижению способности к спеканию.

Однако при электронно-микроскопическом исследовании скола гранул, полученных из суспензий с ветвистыми молекулами ПВА (поливинилакрилат) и отожженных при 1450 К, отмечено, что контакты между частицами этого образца реализуются полнее и преимущественно по плоскости граней. Для образцов, полученных их суспензий с ПММА (линейная структура) характерна менее плотная упаковка, а образование контактов частиц осуществляется по рёбрам и

вершинам кристаллов. Это говорит о том, что природа и молекулярное строение полимерного связующего также определяют не только селекцию энергетически подходящих для взаимодействия поверхностных центров, но и характер структурообразования образца при последующем высокотемпературном отжиге.

2. *Катализатор низкотемпературной очистки газа от паров стирола.* В основе многих методов очистки газов от органических примесей лежит использование сорбентов-катализаторов, способных активно связывать на своей поверхности токсичные примеси и полностью окислять образующийся концентрат до безвредных продуктов.

На рисунке 6.5.2 приведены фрагменты кривых РЦА поверхности алюмохромфосфатного (АХФ) сорбента-катализатора для очистки воздушной среды от паров стирола. Данный пример также наглядно иллюстрирует избирательность гибридного процесса сорбции–полимеризации, протекающего локально на центрах с  $rKa$  в интервале  $+9,0 \div +10,5$ , что проявляется в исчезновении полосы с  $rKa = +10,0$ , отвечающей  $rKa$  стирола.

Интенсивный максимум с  $rKa = +11,9$  на кривой (2) принадлежит ФГ сорбированного продукта полимеризации стирола. Он исчезает после терморегенерации образца и сопровождается снова появлением максимума с  $rKa = +10,0$ , характерного для спектра исходного сорбента.

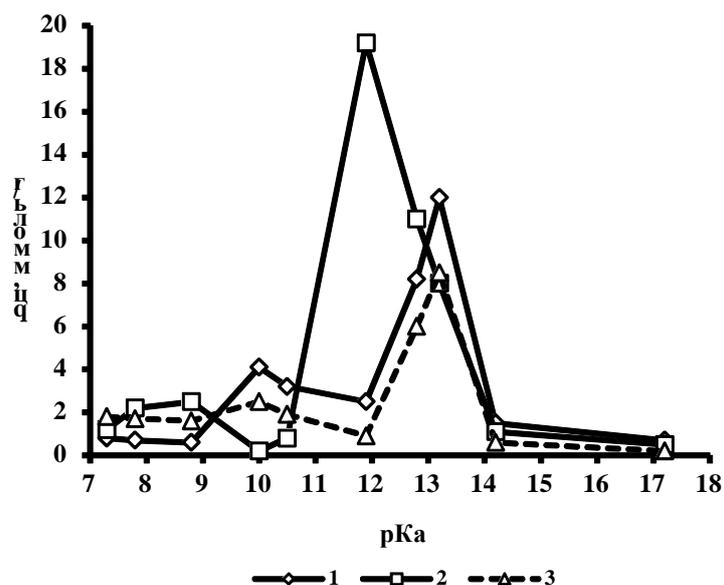


Рисунок 6.5.2 – РЦА на поверхности алюмохромфосфатного катализатора:  
1 – исходный, 2 – отработанный, 3 – регенерированный

Однако интенсивность полосы  $+10,0$  в спектре регенерированного сорбента заметно ниже, чем в спектре исходного. Это может говорить о том, что в условиях испытаний регенерация прошла не полностью, на что могут указывать и полосы при  $rKa = +8,8$  и  $rKa = +13,2$  (кр. 3). Восстановление же по положению на шкале  $rKa$  адсорбционной полосы после регенерации сорбента является дополнительным доказательством селективного взаимодействия органических ве-

ществ с поверхностными центрами даже в случае протекания параллельных процессов их полимеризации.

3. *Очистка водных стоков от ионов металлов.* Проведены исследования серии искусственных, природных и техногенных твердых материалов (измельченный пенобетон разной плотности и наполнения, доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината, строительный песок и др.) как потенциальных сорбентов для очистки стоков на железнодорожном транспорте от ионов металлов.

Исследования заключались в изучении поверхности исходных материалов и после их обработки имитатором стока, содержащем ионы марганца (II) или железа (III), индикаторным методом – РЦА, атомно-абсорбционным анализом остаточных ионов металлов в фильтрате и расчете поглотительной емкости сорбентов по ионам модельных загрязнителей.

Результаты исследований не только полностью подтвердили селективность адсорбции ионов металлов, но показали возможность выбора наиболее эффективного по активности сорбента в каждом конкретном случае.

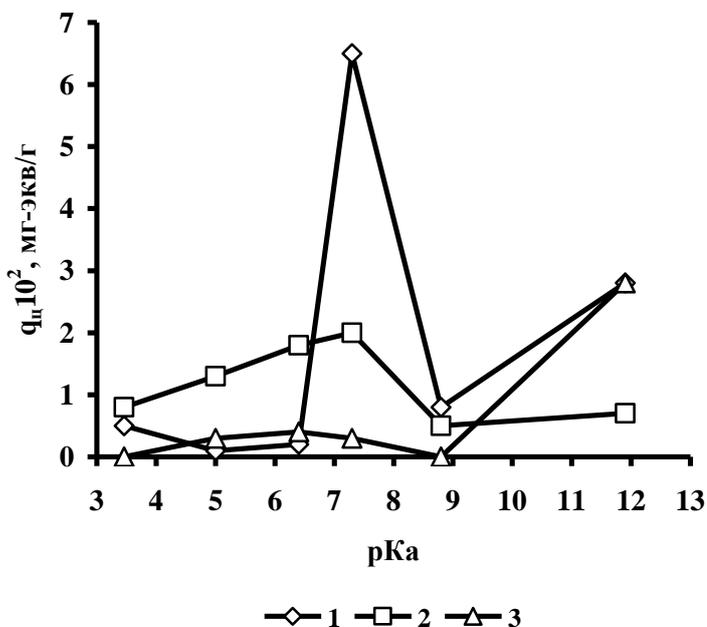


Рисунок 6.5.3 – РЦА на поверхности гранулированного доменного шлака: 1 – исходный; модифицированный ионами: 2 – Mn(II), 3 – Fe(III).

На рисунке 6.5.3 приведены фрагменты кривых РЦА на поверхности исходного и модифицированных ионами образцов шлака, показавшего лучший результат. Для исходного образца (1) характерен интенсивный максимум с рКа = +7,3, который резко снижается после обработки растворами, содержащими ионы марганца и железа, отражая различие в поглотительной способности адсорбционных центров по отношению к испытуемым ионам.

4. *Кислотно-основные свойства полимеров на основе акриловой кислоты.* Анализ РЦА основан на фотометрировании водных растворов индикаторов

до и после их сорбции на поверхности исследуемых твердых образцов. Однако процесс адсорбции индикаторов на поверхности гидрогелей сшитых сополимеров сопровождается процессом их ограниченного набухания и, как следствие, уменьшением ( $V_p$ ) объема раствора индикатора ( $V_p = V_k - V_r$ ) над формой набухшего гидрогеля, что приводит к повышению остаточной концентрации индикатора в растворе ( $V_k$  и  $V_r$  – объемы раствора индикатора до сорбции, до внесения навески гидрогеля сополимера и объем формы набухшего гидрогеля, соответственно). Это потребовало введения поправки ( $10/V_p$ , при  $V_k=10$  мл) в расчетную формулу (6.5.1), учитывающей изменение объема раствора индикатора в результате набухания полимера при определении количества центров адсорбции данной кислотной силы.

Значения поглощения  $A_1$  и  $A_2$  с учетом поправки находили по уравнениям:

$$A_1 = \lg(10T_1/V_1) \quad \text{и} \quad A_2 = \lg(10T_2/V_2),$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы растворов индикатора над формой набухшего гидрогеля в опытах 2 и 3 (см. стр. 148).

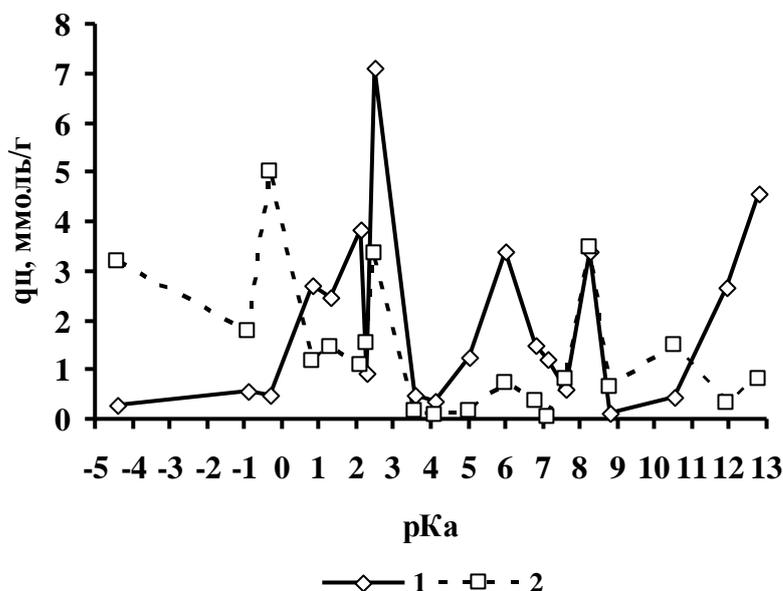


Рисунок 6.5.4 – РЦА на поверхности набухших гидрогелей образцов сшитых полиакрилата натрия (1) и полиакриламида (2)

На рисунке 6.5.4 приведены кривые РЦА на поверхности образцов набухших гидрогелей на основе сшитых полиакрилата натрия и полиакриламида одного диапазона дисперсности. В области отрицательных значений рКа проявляет себя кислород карбонильных групп ( $=C=O:$ ) всех компонентов системы, как основания Льюиса. Образцы отличаются не только по их содержанию, но и по кислотной силе.

В интервале значений рКа = +0,8 – +7,0 регистрируются кислоты бренстедовского типа, к числу которых относятся углерод-водородные группировки ( $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ) и  $OH$ -группа акриловой кислоты. Основные  $OH-$ ,  $=NH$ ,  $-NH_2-$

группы в различном окружении можно наблюдать в щелочной области шкалы рКа (>7).

Сопоставление приведенных кривых РЦА показывает, что, в общем, кислотно-основной спектр поверхности набухшего гидрогеля на основе 100 % полиакриламида по отношению к спектру набухшего гидрогеля полиакрилата смещен по шкале рКа влево, в сторону более низких значений рКа. Смещение выражается в увеличении количества ФГ в отрицательной области шкалы рКа и снижении общего числа ФГ в области значений рКа > 6. Отмеченный относительный сдвиг кривых РЦА также позволяет говорить о значительном различии кислотно-основных свойств поверхности гидрогелей двух рассматриваемых образцов. На увеличение кислотности поверхности гидрогеля на основе 100 % акриламида указывают и данные, полученные методом рН-метрии (см. раздел 7.3).

##### *5. Индикаторный метод в исследовании биологических тканей.*

Несмотря на то, что ткани растительного и животного происхождения (биологические твердофазные системы) представляют собой многокомпонентный комплекс сложных химических веществ с нестабильными во времени свойствами, в состав которых входят белки, липиды, углеводы, витамины, гормоны, микроэлементы и др., именно они предоставили необходимые подтверждения правомочности подхода, используемого при интерпретации кривых РЦА. Результаты, полученные при исследовании образцов семян зерновых, овощных культур и мышечной ткани животных позволили отметить, что показатели кислотности строительных блоков белковых структур (аминокислоты) и липидов (жирные кислоты) достаточно хорошо известны (Приложение D.1) и проявляются они на кривых РЦА в соответствующих областях шкалы рН (= рКа).

*РЦА на поверхности тканей зерновых культур.* Семена зерновых культур подразделяются на три группы в зависимости от доминирующего класса биомолекул: бобовые (много белка), масличные (много масел и липидов), злаковые (основное вещество – крахмал). В пределах каждой группы зерновых наблюдаются значительные вариации вещественного состава, зависящего от сорта, степени зрелости, районирования, природно-климатических условий, условий выращивания и сбора.

Состав ФГ на поверхности образцов измельченных семян зависит не только от вещественного состава и соотношения в них основных компонентов, но и от размера частиц, так как является функцией соотношения масс и химического состава анатомических частей зерна: зародыша, эндосперма, алейронового слоя и плодово-семенных оболочек.

На рисунке 6.5.5 приведены кривые РЦА на поверхности дробленых семян сои и чечевицы, относящихся к семейству бобовых, которые содержат много белка, неравномерно распределенного по объему семядолей. Его максимальное количество сосредоточено у края зерновки и падает к центру. Семена зернобобовых культур богаты и крахмалом. Однако, в отличие от других зернобобовых, в семенах сои содержится много масла. В связи с этим ее относят также и к классу масличных культур. Выбор сои и чечевицы в качестве пары для параллельного исследования, как представителей одного семейства, в то же время очень различающихся по химическому составу, во многом оправдал себя. Имен-

но эти различия наиболее ярко проявились в составе ФГ на поверхности их образцов.

Сопоставление приведенных кривых РЦА позволяет отметить, что в слабокислой и слабоосновной областях кислотно-основного спектра чечевицы доминируют две четко дифференцированные полосы с  $pK_a$ , равными +6,0 и +7,6, где возможно проявление углеводов составляющих. И это логично, поскольку в составе ее зерна существенно больше крахмала и клетчатки, чем у сои.

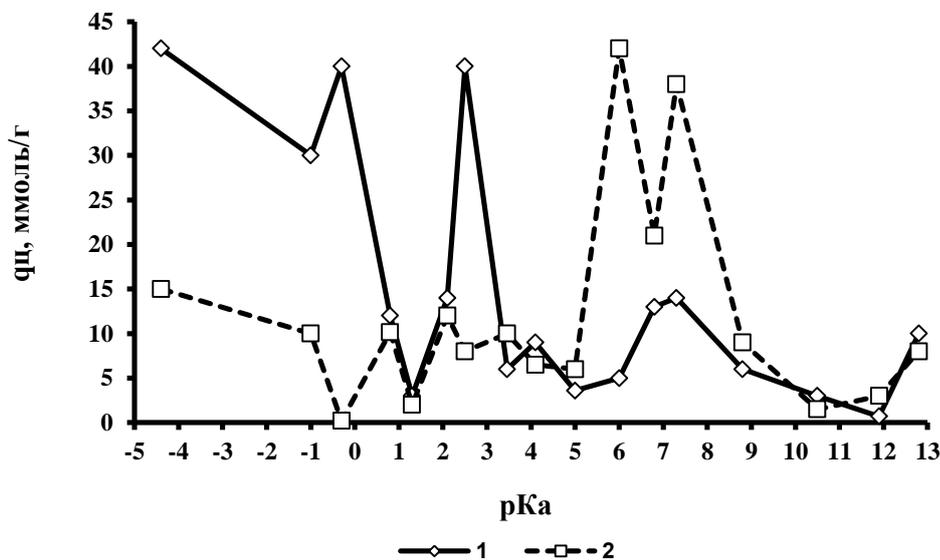


Рисунок 6.5.5 – РЦА на поверхности образцов измельченных семян сои и чечевицы: 1 – соя, 2 – чечевица;  $d = 0,5$  мм

В кислотной области спектра сои присутствует интенсивная полоса с  $pK_a = +2,5$ , за проявление которой, наряду с концевыми  $-COOH$  группами полипептидных цепей, могут быть ответственны радикальные формы перекисных соединений липидных структур, образующихся в результате окислительной порчи липидных компонентов при хранении и механической обработке зерна, которыми соя очень богата. Чего нельзя сказать о чечевице – из всех бобовых в ней минимальное содержание масел. При исследовании индикаторным методом измельченных семян риса, кукурузы, сои, гречихи, гороха, маша, ячменя, нута, чечевицы идентифицирована область проявления их углеводов (амилопектина, клетчатки, гемицеллюлоз) –  $pK_a = +5,5 \div +7,6$ .

*РЦА на поверхности мышечной ткани животного происхождения.* Известно, что практически все физико-химические и биохимические свойства тканей животного происхождения являются производными большого количества факторов. В число таковых входят порода, пол, возраст, упитанность, кормовой рацион, условия содержания, сезонные, региональные и климатические условия, анатомическая часть, психологическое и физиологическое состояние животного перед забоем, а также условия проведения последующих операций при переработке сырья и хранения. Не только большинство из указанных факторов, но и влияние различных видов обработки, находят свое отражение в кислотно-основных и

оптических характеристиках поверхности срезов цельномышечного и измельченного биологического материала.

Несмотря на то, что измельчение всегда приводит к разрушению регулярной структуры мышечной ткани, частички в определенной мере всегда сохраняют ее индивидуальные особенности. Однако кислотно-основные и оптические характеристики поверхности полученных фаршей, также как и структурно-механические свойства, во многом определяются степенью (дисперсность частиц) и характером деструкции исходного материала, а также кратностью помола.

На рисунке 6.5.6 приведены кривые РЦА на поверхности мышечного волокна говядины, полученного водной экстракцией веществ саркоплазмы из образцов фарша разной дисперсности (двукратный механический помол). Увеличение дисперсности образцов мышечной ткани связано с появлением большого числа разорванных связей и формированием на поверхности свободных ФГ.

Самые заметные изменения претерпевают слабокислая, нейтральная и основная области. В спектре поверхности самых мелких частиц отмечено появление широкой многократно структурированной полосы, что указывает на неоднородность ФГ, входящих в ее состав. Наличие уширенного максимума средней интенсивности в области значений  $pK_a = +3,5 \div +4,1$  говорит о присутствии в его составе по меньшей мере двух групп центров, которые можно отнести к проявлению боковых  $-COOH$  группировок аспарагиновой ( $pK_R = +3,9$ ) и глутаминовой ( $pK_R = +4,1$ ) аминокислот.

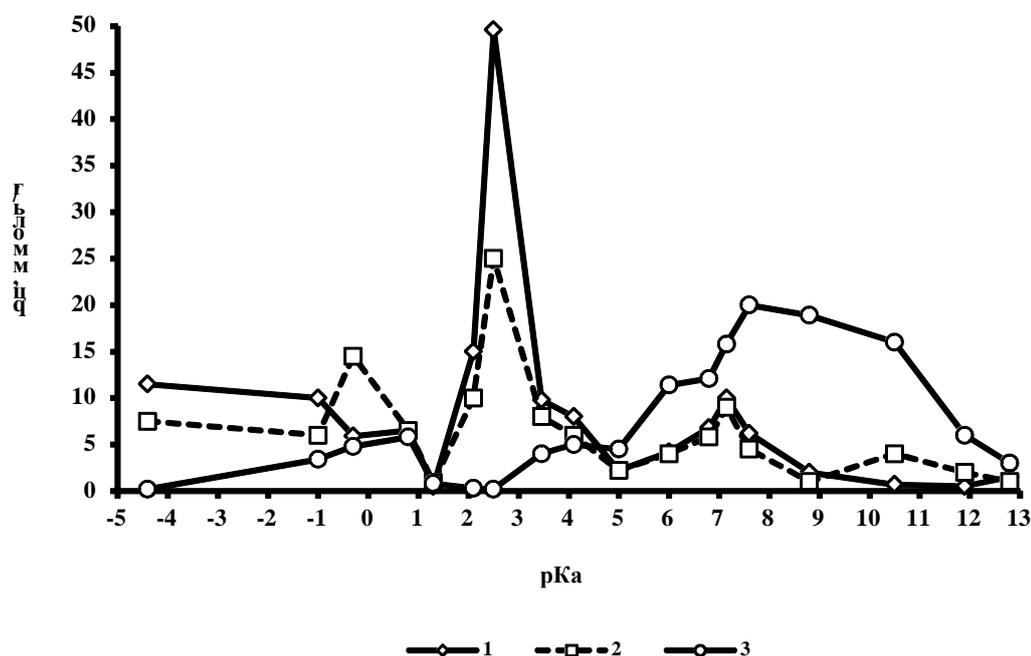


Рисунок 6.5.6 – РЦА на поверхности мышечного волокна говядины разной дисперсности  
Размер частиц: 1 – 5,0; 2 – 4,0; 3 – 2,5 мм

Однако в интервале значений  $pK_a = +3 - +6$  могут проявляться и строительные блоки липидных компонентов – жирные кислоты. Структурированное

плечо глобальной полосы адсорбции при  $pK_a = +6.0$  принадлежит гистидину (+6,0), а в состав ее центральной части могут входить боковые ФГ тирозина (+10,1), лизина (+10,56) и пролина (+10,6). Дифференциацию полосы, ответственную за тиольные ( $-SH$ ) группировки цистеина можно ожидать в соответствии со значением  $pK_a$  его боковой группировки ( $pK_R = +8,3$ ). Однако следует заметить, что в интервале  $pK_a = +8,8 \div +10,8$  могут регистрироваться концевые  $-NH_3$  ( $pK_2$ ) группы всех аминокислот (Приложение D.1). Концевые  $-COOH$  группы всех аминокислот суммарно проявляются в соответствии со значениями их  $pK_1$  в диапазоне  $+1,8 \div 2,4$ . Кроме того, в нейтральной области ( $+6,8 \div 7,2$ ) могут показать себя мукополисахариды (производные гиалуроновой кислоты) структурно-химически очень близкие к гемицеллюлозам объектов растительного происхождения.

Особенностью биологических тканей является отсутствие в их структуре свободных сильных оснований Бренстеда. Боковые и концевые группировки:  $-NH_3$ ,  $=NH_2$ ,  $-SH$  проявляют себя на кривых РЦА в соответствии со своими природными значениями  $pK_a$ , присущими свободным аминокислотам. Их ионизированные формы – основания Льюиса в водной среде регистрируются также в области значений  $pK_a > 7$ . Карбонильные ( $=C=O$ ) группы различных соединений, отличающиеся по кислотно-основной силе, в том числе и пептидной связи, проявляются в отрицательной области шкалы  $pK_a$ .

### Контрольные вопросы

1. Современные представления о поверхности твердого состояния.
2. В чем суть индикаторного метода – РЦА? Какой тип функциональных группировок на поверхности твердых веществ он позволяет анализировать?
3. Причина дискретности кислотно-основного спектра твердой поверхности?
5. Поясните содержание понятий: гетерогенность, бифункциональность и энергетическая неоднородность поверхности твердого вещества?
6. Что лежит в основе использования кислотно-основных индикаторов в качестве адсорбатов при исследовании характеристик функциональных группировок поверхности твердых веществ?
7. Почему карту поверхности твердого тела представляют в единицах  $pK_a$  индикаторов-адсорбатов?
8. Какой закон лежит в основе количественного анализа кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ?
9. Кислотно-основная схема твердой гипотетической поверхности оксида, как модели, ее анализ.
10. Возможности индикаторного метода – РЦА.

### Работа № 9

Анализ кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ индикаторным методом  
(задание выдается преподавателем)

Данный практикум предусматривает возможность проведения УНИРС – учебной и научно-исследовательской работы студента (студентов) по влиянию на кислотно-основные свойства функциональных группировок поверхности природы материала, независимо от его происхождения (неорганического, растительного, животного), дисперсности образца, температуры, различных видов и времени его обработки и др.

Работа знакомит студентов с химией поверхности твердофазных образцов, теоретическими и методологическими основами метода, возможностями их практического применения, подходами к интерпретации полученных данных и позволяет приобрести навыки работы на современном спектрофотометре Unicо–2804.

### Прибор, реактивы и вспомогательные материалы

Двухлучевой спектрофотометр Unicо–2804.

Кварцевые кюветы с  $l = 1$  см – 4 шт.

Аналитические весы Эксперт–0,001.

Рабочий набор стандартных растворов кислотно-основных индикаторов – в соответствии с полученным заданием.

Набор градуированных пипеток вместимостью 1 – 2 мл – по числу индикаторов в рабочем наборе.

Мерные пробирки с пробками вместимостью 5 – 10 мл – по числу индикаторов в рабочем наборе, умноженном на четыре.

Штатив для пробирок – 2 шт.

Дистиллированная вода.

Промывалка.

Калька и шпатель для взятия навесок.

Фильтровальная бумага.

### Выполнение работы

1. В рабочую таблицу 6.5.1 внести задание, выданное преподавателем – записать наименование объекта исследования, его характеристики и интервал значений  $pK_{a(ind)}$  для проведения работы.

2. В соответствии с полученным заданием, пользуясь таблицей 6.5.2, выписать в рабочую таблицу 6.5.1 названия индикаторов, необходимых для выполнения работы, их концентрации, объемы, значения  $pK_a$  индикаторов и рабочие длины волн ( $\lambda_{max}$ ).

3. По числу индикаторов на кальке взять удвоенное число навесок, которые могут отличаться друг от друга в четвертом знаке. Навески перенести с кальки в чистые сухие мерные пробирки для анализа, а их величины занести в рабочую таблицу 6.5.1.

4. Для проведения спектрофотометрического анализа локальной кислотности – определения количества центров адсорбции данной кислотной силы ( $pK_a$ ), для каждого индикатора (таблица 6.5.2) приготовить по три рабочих раствора:

Образец:		Измеряемый интервал значений $pK_a$ :									
Характеристики образца:											
№ п/п	Инди- катор	$pK_{a(ind)}$	$\lambda_{max}$ нм	$C_{ind,1}$ МОЛЬ·Л <sup>-1</sup>	$V_{ind,}$ мл	Навески, г		Оптическая плотность			$Q_{ц(pKa)}$ МОЛЬ·Г <sup>-1</sup>
						$a_1$	$a_2$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	
1.											
2.											
3.											
4.											
...											
Вывод											

*раствор № 1* – «холостой опыт» – измерение величины  $T_0$  (пропускание раствора индикатора до сорбции, %). В мерную пробирку емкостью 5 – 10 мл отобрать мерной пипеткой нужный объем стандартного раствора индикатора и довести дистиллированной водой до конечного объема. В этом растворе измеряется пропускание индикатора в отсутствие образца-адсорбента;

*раствор № 2* – измерение величины  $T_1$ . В сухую мерную пробирку внести навеску образца массой « $a_1$ » и тот же объем индикатора, что и при приготовлении раствора 1, довести до конечного объема дистиллированной водой и перемешать. В этом опыте при фотометрировании учитывается изменение пропускания раствора индикатора за счет его адсорбции и изменения рН среды;

*раствор № 3* – измерение величины  $T_2$  (поправка). В сухую мерную пробирку внести навеску образца массой « $a_2$ », добавить 4 или 8 мл (в зависимости от конечного объема) дистиллированной воды и перемешать. В данном опыте исключается процесс адсорбции индикатора, но учитывается влияние на пропускание индикатора процессов взаимодействия образца с растворителем – поправка на изменение рН водной среды (увеличение или понижение) при контакте с образцом.

5. Все три серии растворов выдержать 30 – 60 минут (в зависимости от природы исследуемого образца). Это время использовать для ознакомления со спектрофотометром Unicо – 2804 и подготовки его к работе в соответствии с инструкцией (*на рабочем месте*), включив в сеть.

6. По истечении 30 – 60 минут растворы № 3 осторожно, стараясь не взмутить осадок, декантировать в чистые сухие пробирки, добавить к ним нужные объемы индикаторов, довести водой до конечного объема и перемешать.

7. Приготовленные три серии растворов фотометрировать, измеряя пропускание (%) –  $T_0$ ,  $T_1$  и  $T_2$  относительно воды при длинах волн, соответствующих ( $\lambda_{max}$ ) каждого индикатора, предварительно ознакомившись с порядком и правилами работы на спектрофотометре (*инструкция на рабочем месте*).

Таблица 6.5.2 - Кислотно-основные индикаторы

№ п/п	Индикатор	Индекс индикатора	$pK_{a(ind)}$	Рабочая длина волны, $\lambda$ , нм
1.	2,4-Динитроанилин	Дна	-4,40	340
2.	2,4-дихлор-6-нитроанилин	Дхна	-3,20	320
3.	п-Хлорнитроанилин	Пхна	-0,91	330
4.	о-Нитроанилин	Она	-0,29	410
5.	Кристаллический фиолет.	Кф	0,85	580
6.	Бриллиантовый зеленый	Бз	1,30	630
7.	Фуксин (основание)	Фн	2,10	540
8.	м-Нитроанилин	Мна	2,50	340
9.	Метиловый оранжевый	Мо	3,56	460
10.	Бромфеноловый синий	Бфс	4,10	590
11.	Метиловый красный	Мк	5,25	440
12.	Хризоидин	Хр	5,50	450
13.	Бромкрезоловый пурпуорный	Бкп	6,00	590
14.	Нитразин желтый	Нж	6,50	440
15.	Бромтимоловый синий	Бтс	6,80	430
16.	п-Нитрофенол	Пнф	7,15	320
17.	Нейтральный красный	Нк	7,40	525
18.	Феноловый красный	Фк	7,60	430
19.	Тропеолин 000	Тр000	8,25	440
20.	Тимоловый синий	Тс	8,80	430
21.	Нильский голубой А	Нг	10,50	640
22.	Тропеолин 0	Тр0	11,90	440
23.	Ализариновый желтый	Аж	11,10	430
24.	Индигокармин	Ик	12,80	610
25.	Маннит	Мн	13,20	200

8. Перевести пропускание в поглощение (A) по формуле:

$$A = \lg(100 / T)$$

и занести полученные данные в рабочую таблицу.



Рисунок 6.5.5 – Общий вид двухлучевого спектрофотометра Unicor–2804 ( $\lambda = 190 - 1100$  нм)

9. Количество центров  $q_{\text{ц(рКа)}}$  данной кислотной силы ( $\text{рКа}$ ), в пересчете на единицу массы сухого сорбента ( $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$ ), находят по формуле

$$q_{\text{ц(рКа)}} = \frac{C_{\text{ind}}V_{\text{ind}}}{A_0} \left| \frac{|A_1 - A_0|}{a_1} \pm \frac{|A_2 - A_0|}{a_2} \right| \quad (6.5.1)$$

где  $C_{\text{ind}}$  и  $V_{\text{ind}}$  – концентрация ( $10^{-3} - 10^{-4}$  М) и объем аликвотной части (0,1 – 1,0 мл) стандартного раствора индикатора; знаки (+) и (–) отвечают, соответственно, разнонаправленному:  $A_1 > A_0 < A_2$  ( $A_1 < A_0 > A_2$ ) и однонаправленному:  $A_1, A_2 > A_0$  ( $A_1, A_2 < A_0$ ) изменению  $A_1$  и  $A_2$  относительно  $A_0$ ; суммы и разности в уравнении (4.4.1) берутся по модулю. Массы навесок  $a_1$  и  $a_2$  (0,02 – 0,04 г) различаются в четвертом знаке и отвечают массе эффективной навески ( $a_{\text{эфф}}$ ), установленной (при необходимости) предварительно методом рН-метрии по методике, описанной в разделе 7.2.

10. Результаты расчета занести в рабочую таблицу и представить их в виде графической зависимости

$$q_{\text{ц(рКа)}} = f(\text{рКа}_{\text{а(ц)}}).$$

11. Привести обсуждение полученных данных, их анализ и сделать выводы по проделанной работе. Результаты работы оформить в виде отчета и сдать преподавателю.

12. Привести в порядок рабочее место и сдать лаборанту.

## 7. МЕТОД КИНЕТИЧЕСКОЙ рН-МЕТРИИ

Метод рН-метрии в нескольких вариантах успешно используется для определения интегральной кислотности твердой поверхности. Теоретические основы, отличительные особенности, возможности и ограничения всех вариантов подробно рассматриваются в работах Т.С. Минаковой и Л.Ф. Иконниковой. Метод кинетической рН-метрии наряду с информативностью имеет ряд преимуществ – простота, доступность, экспрессность. Он основан на контроле рН водной среды при контакте с твердым веществом во времени и отражает кинетику изменения кислотно-основных свойств поверхности при ее естественной гидратации с учетом всех сопутствующих процессов.

Данный метод позволяет оценить кислотность образца не только в условиях предельной гидратации, то есть установления адсорбционно-десорбционного равновесия в системе, но и в максимальном приближении к его «воздушно-сыхому состоянию». Не малое значение имеет и простота аппаратурного оформления – высокочувствительный рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами (или комбинированным электродом), магнитная мешалка и секундомер.



Рисунок 7.1 – Общий вид лабораторных рН-метров нового поколения

Современные рН-метры/ионометры (рисунок 7.1) представляют собой автоматизированные приборы, в состав которых входят измерительный преобразователь, жидкокристаллический дисплей с сенсорной панелью управления и уникальными функциональными возможностями. В корпус прибора встроена магнитная мешалка и штатив с лапкой для установки электродов и термодатчика.

Управление работой рН-метра осуществляется с помощью команд системного меню, а управление перемешиванием на магнитной мешалке – в автоматическом режиме путем запуска соответствующих команд в параметрах методики. Тип электрода и его характеристики вводятся и сохраняются в памяти анализатора. Программное обеспечение и графический дисплей обеспечивает возможность линейаризации градуировочных графиков с автоматическим исключением «выпавших» точек и визуализацию кривых  $pH = f(\tau)$ .

Поскольку метод относится к группе методов потенциометрического анализа, более подробно с технической стороны метода, типами электродов и принципами их работы можно ознакомиться в разделе «Прямая потенциометрия» Практического руководства к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа (Часть I).

### 7.1. Теоретические основы метода кинетической рН-метрии

Известно, что изменения, происходящие в жидкой контактной среде, все-сторонне характеризуют физико-химические свойства твердой поверхности. В единой системе «твердое тело – раствор» существует тесная взаимосвязь между процессами, протекающими в молекулах среды и электронных подсистемах активных центров поверхности. Кинетика изменения рН среды отражает кинетику обменного взаимодействия двух систем разного агрегатного состояния до установления между ними динамического равновесия. Поскольку поверхность твердого вещества и водная среда, контактирующие друг с другом, представляют собой пару сопряженных колебательных систем, находящихся в резонансном вза-

имодействии, логично ожидать, что изменения в одной из них неизбежно отразятся на характеристиках и свойствах другой.

Кинетика изменения заряда поверхности в поле водной среды определяется двумя переходящими процессами, один из которых может доминировать: мгновенная релаксация ( $10\text{-}10^{-5}$  с) апротонных центров и медленная, протекающая во времени, – диссоциация протонных.

Апротонные кислоты (а) при контакте с водой, адсорбируя ОН-группы, приводят к обогащению суспензии протонами. Такой же эффект оказывает диссоциация кислотных центров Бренстеда (б):



Наличие на поверхности обеих групп центров приводит к понижению рН среды, отражая суммарный эффект, так как указанные виды взаимодействия поверхности твердого тела с водой экспериментально неразличимы. Аналогичным образом, но в противоположном направлении изменяют рН среды апротонные (а) и протонные (б) основания:



Конечный результат представляет суммарный эффект взаимодействия растворителя с поверхностью твердого вещества, отражая изменение интегральной кислотности в процессе ее гидратации.

На рисунке 7.1.1 приведены кинетические кривые изменения рН воды при внесении навесок оксидов модельного ряда ( $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), в котором кислотность образцов возрастает. Модельный ряд представлен оксидами разной природы, кислотности, кристаллического строения, пористой структуры, дисперсности. За стандартную принята очищенная предварительной отмывкой, гидрокселированная поверхность, полученная дегидратацией в вакууме при давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст. и  $200^\circ\text{C}$ .

Индивидуальность зависимостей  $\text{pH} = f(\tau)$  и их расположение относительно уровня нейтральности ( $\text{pH} = 7$ ) отражает принадлежность образцов к соответствующему кислотно-основному типу. Все зависимости существенно различаются по рисунку кривой и времени стабилизации рН суспензий, некоторые из них имеют экстремальный характер.

Анализ представленных данных позволяет отметить, что зависимости  $\text{pH} = f(\tau)$  отражают не только химическую природу вещества, но и его принадлежность к определенной кристаллической модификации. Так характер кривой 3, описывающей кинетику гидратации  $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющего октаэдрическую структуру (координационное число алюминия по кислороду – 6), указывает на подщелачивание суспензии. Это является свидетельством присутствия на поверхности оснований Льюиса – двухэлектронных орбиталей кислорода, которые в октаэдрической модификации оксида преобладает на поверхности, экранируя заряд алюминия.

В отличие от  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , подкисление суспензии  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с отрицательным экстремумом на кинетической кривой в области 2-х минут, указывает на присутствие на поверхности образца кислотных центров Льюиса, образованных вакантной орбиталью атома алюминия. Это согласуется с уменьшением степени экранирования алюминия в тетраэдрической структуре  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с координационным числом Al по кислороду, равным 4. Сопоставление зависимостей, полученных для кремнезёмов, показывает, что в них проявляются различия в пористой структуре (кр. 6 и 7) и дисперсности частиц (кр. 7 и 8) образцов.

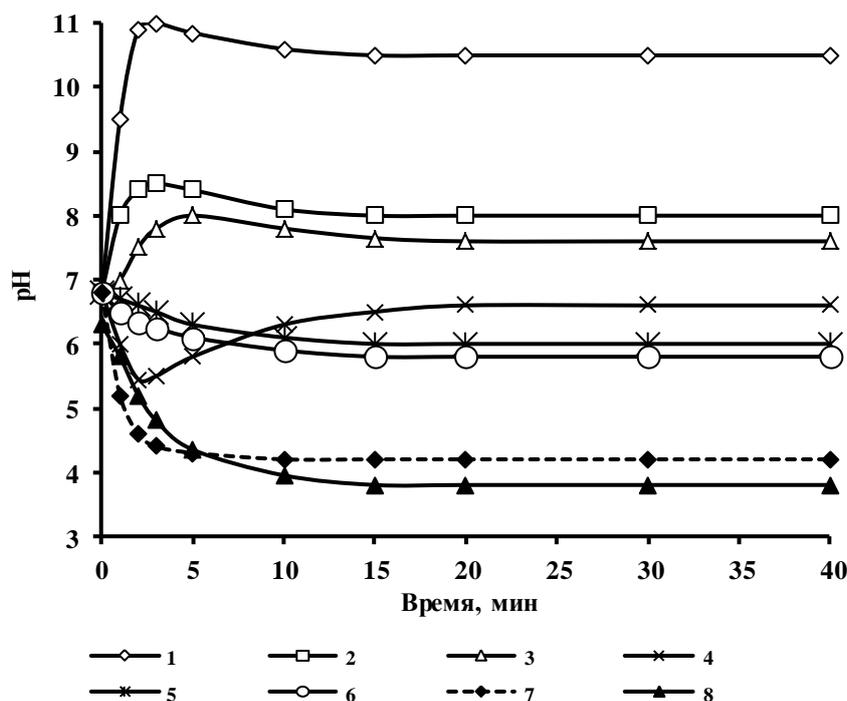


Рисунок 7.1.1 – Кинетика изменения pH водных суспензий оксидов модельного ряда: 1 –  $\text{MgO}$ ; 2 –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{ZnO}$ ; 4 –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ ; 5 – силикагель ШСКГ; 6 – силохром-80; силохром-120; 7 – фракция 0,065–0,050 мм, 8 – фракция 1,0–0,5 мм.

Обращает на себя внимание то, что в большинстве случаев наиболее резкое изменение pH наблюдается в начальный период контакта воды с поверхностью образца. Последующий ход кривых характеризуется плавным изменением кислотности или прохождением последней через экстремум. Исходя из знака и положения экстремумов по оси абсцисс, оценивается мгновенная поверхностная реакция, которая указывает на тип апротонных центров, преобладающих на поверхности. Хотя, экстремальный ход зависимостей  $\text{pH} = f(\tau)$  может быть связан как с высокой скоростью адсорбции молекул воды, диссоциирующих по гетеролитическому механизму на апротонных центрах, так и с диссоциацией поверхностных центров Бренстеда разного кислотно-основного типа, появлением новых центров адсорбции молекул воды или ее фрагментов в результате частичного растворения вещества и электронного сдвига в системе образца под воздействием растворителя.

Учитывая, что изменение кислотности среды возможно при частичном растворении образца, на примере  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  были получены кинетические кривые выхода в раствор ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  (рисунок 7.1.2). Количественный анализ на их содержание в растворе проводился спектрофотометрическим методом с метиленовым синим и алюминоном, соответственно. Их сопоставление с кривыми изменения рН водной суспензии (рисунок 7.1.1) показывает, что:

- кинетика выхода ионов в раствор имеет вид ангармоничной синусоиды, который обусловлен параллельным процессом их реадсорбции из раствора, имеющим периодический характер;

- при полиэкстремальном характере выхода ионов в раствор, зависимости  $\text{pH} = f(\tau)$  монотонны или имеют один экстремум, природа которого иная; положение максимумов на кривых растворимости и изменения рН по времени не совпадают;

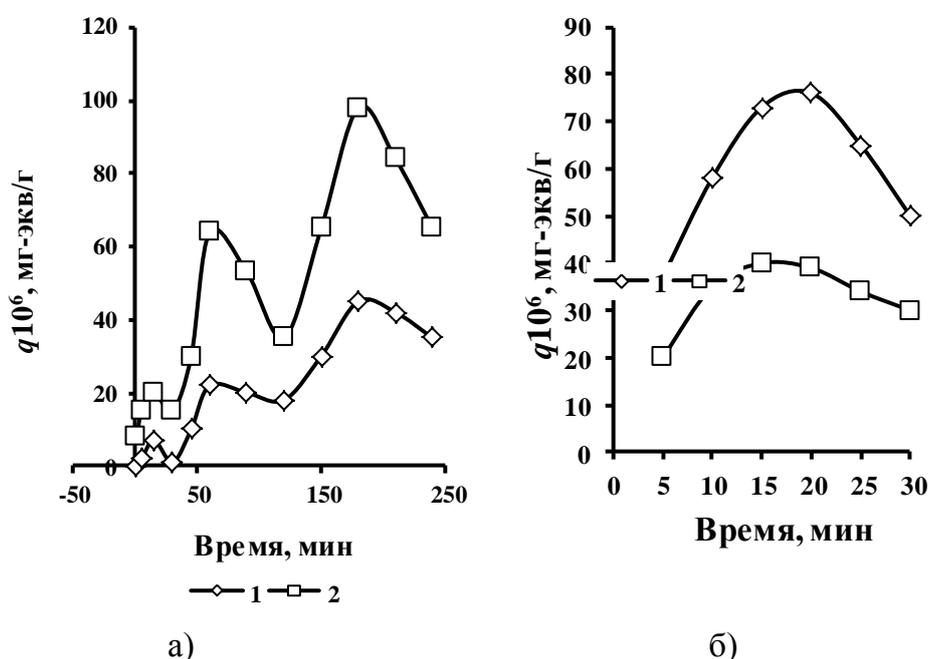


Рисунок 7.1.2 – Кинетические кривые выхода в раствор ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .  
 а) – Силохром-120, фракция: 1 – (1,0-0,5) мм, 2 – (0,065-0,05) мм,  
 б) – оксид алюминия: 1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

- наиболее резкому изменению рН в начальный период контакта воды с поверхностью образцов отвечает минимальное содержание ионов вещества в растворе, а положение максимумов на кинетических кривых  $q = f(\tau)$  совпадает с началом стабилизации рН суспензии;

- несмотря на то, что при контакте воды с образцами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в обоих случаях в раствор выходят ионы  $\text{Al}^{3+}$ , изменение рН суспензии носит противоположный характер. Отмеченное позволило высказать предположение, – главным фактором, определяющим изменение рН-суспензии в начальный момент контакта, является процесс взаимодействия воды с поверхностными центрами образца.

Исходя из того, что минимальное изменение в энергетическом состоянии образца вода производит в первый момент,  $\Delta pH$  за это время должно в удовлетворительном приближении отражать реальную ситуацию на его «воздушно-сухой» поверхности. Наименьшее время, за которое можно с достаточной надежностью зафиксировать  $pH$  суспензии, составляет 5 – 10 секунд.

Поскольку при оценке функции кислотности оба метода, индикаторный и  $pH$ -метрия, отражают состояние кислотно-основного равновесия на поверхности твердых веществ, логично предположить существование взаимосвязи между величинами  $H_0$  и  $\Delta pH_{10''}$ . Соотнесение указанных параметров для оксидов модельного ряда показало, что они связаны линейно:

$$H_0 = pH_{H_2O} + \Delta pH_{10''},$$

а свободный член всех корреляционных уравнений отвечает  $pH_{H_2O}$ . С другой стороны, исходя из зависимости  $\Delta pH_{10''} = f(\Delta pK_0 = 7 - H_0)$ , контролируемые параметры кислотности также связаны линейно. При этом сводный член уравнения

$$\Delta pH_{10''} = 0,25 + \Delta pK_0,$$

равный 0,25, соответствует разнице  $(7 - pH_{H_2O})$ .

Привлечение к исследованию оксидов модельного ряда методов спектрофотометрии и потенциометрического определения точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) показало, что ожидаемое соответствие значений  $H_0$ , полученных разными методами (Приложение D.2), следует из уравнения (6.4.1).

Феноменологически  $H_0$  (точка электронейтральности поверхности), – это квазиточка, поскольку реально центров с  $pK_{aц} = H_0$  может и не быть. Однако это равенство предполагает равенство:

$$H_0 = pH_{ц},$$

означающее, что потенциал нулевого заряда поверхности может быть выражен через кислотные свойства единичного квазицентра, в основе формирования которых лежит процесс бездиссоциативной ионизации связанного атома водорода ( $ЭО—H^{\sigma+}$ ).

## 7.2. Выбор оптимальных условий исследования методом $pH$ -метрии

Следует подчеркнуть, что  $pH$ -метрическим исследованиям любой твердофазной системы, также как и спектрофотометрическим исследованиям локальной кислотности индикаторным методом, должен предшествовать этап выбора индивидуальной оптимальной (эффективной) массы навески ( $a_{эфф}$ ) образца при фиксированном объеме жидкой фазы. Величина оптимальной навески представляет усредненный состав пробы, позволяя уменьшить количество параллельных определений, повысить их воспроизводимость и уменьшить доверительный интервал при статистической обработке результатов. С увеличением размера частиц, масса эффективной навески возрастает.

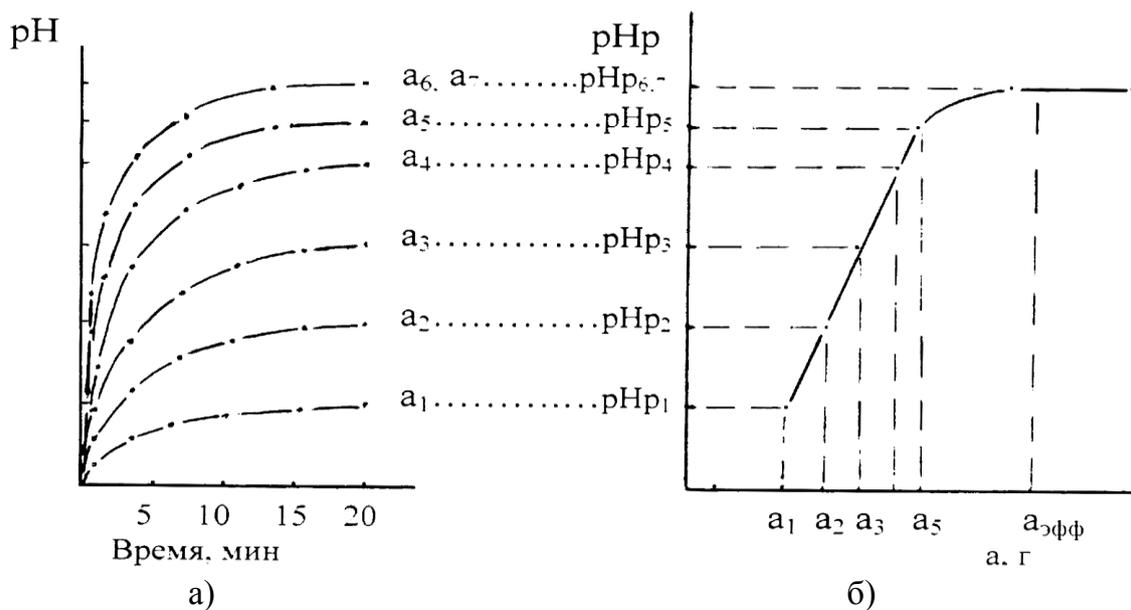


Рисунок 7.2.1 – Схема выбора эффективной навески образца.

а)  $pH = f(\tau, a)$ , б)  $pH_p = f(a)$

Подбор  $a_{эфф}$  осуществляется путем снятия серии кинетических кривых  $pH = f(\tau, a)$  при варьировании величины навески. Схематически подбор  $a_{эфф}$  представляет рисунок 7.2.1,а. С увеличением массы навески, например, растет значение  $pH$  равновесного состояния в суспензионной системе ( $pH_p$ ) и по достижении определенного значения кислотности оно начинает не зависеть от величины массо-пробы образца, как следствие подавления диссоциации собственных поверхностных группировок основного типа. Величина навески, при которой достигается стабилизация  $pH$  в системе, принимается за  $a_{эфф}$  (рисунок 7.2.1,б).

Многие свойства поверхности твердых тел: степень её гидратации, удельная адсорбционная и каталитическая активность и др. различны для образцов с разным размером частиц и пористой структурой. Дисперсность выступает самостоятельным термодинамическим параметром состояния системы, варьирование которого вызывает соответствующие изменения других её равновесных свойств. Эту величину можно сравнить с концентрацией, то есть с «количеством поверхности», приходящейся на единицу массы или объема, а значит и с содержанием активных центров на ней, состав которых при измельчении образца изменяется.

Согласно термодинамике малых частиц, с увеличением дисперсности исследуемого образца возрастает концентрация дефектов и снижается степень гидратации ( $\alpha_{H_2O}$ ) поверхности, то есть функция распределения адсорбционных свойств зависит от кривизны поверхности. В результате исследования ИК-, ЯМР-спектров и теплот адсорбции паров воды на поверхности кремнезема И. Бакырджиев, принимая за меру кривизны поверхности выражение  $\lg(p/p_s)$ , ввел следующий вид дифференциальной функции распределения поверхности по кривизне:

$$dS = K \cdot \lg(p/p_s) (da/d\lg(p/p_s)) - d\lg(p/p_s).$$

Предложенное уравнение связывает изменение поверхности «dS» при изотермической адсорбции некоторого количества вещества «da» в интервале относительных давлений « $\text{d} \lg(p/p_s)$ » с кривизной поверхности.

С помощью этой функций показано, что концентрация ОН-групп на поверхности убывает с увеличением кривизны поверхности частиц, то есть с уменьшением их размера ( $S_{\text{уд}}$ ), а участки с различной кривизной для одного и того же образца обладают различной концентрацией гидроксильных групп. Зависимость  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(S_{\text{уд}})$  в открытом виде отражает связь деформации поверхностных ячеек, вариаций в межатомных расстояниях и валентных углов связей с размерами частиц адсорбента. Теоретические расчеты показали, а экспериментальные данные подтвердили зависимость концентрации кислотных и основных центров от кривизны поверхности. Уменьшение степени гидратации с увеличением дисперсности сопровождается увеличением концентрации апротонных центров с пониженным сродством к молекулам воды и ее фрагментов. Повышение дисперсности – аналогично процессу дегидратации.

Отмеченные особенности находят свое отражение в величинах  $N_0$ . Это позволяет получать дополнительную информацию об изменении строения и энергетики поверхности при измельчении твердого вещества, определяющую формирование структуры и количество апротонных центров и особенности их проявления.

### **7.3. Возможности и применение метода кинетической рН-метрии**

За последние десятилетия область применения метода кинетической рН-метрии значительно расширилась. Его плодотворность отмечена применительно к люминофорам, сорбентам, катализаторам, керамике, полимерам, наполнителям резин, композиционным материалам разного назначения, биологическим тканям растительного и животного происхождения. В данном разделе главы 7 представлены примеры практического применения кинетической рН-метрии при исследовании твердых веществ неорганического и органического происхождения и процессов, связанных с их участием, которые иллюстрируют возможности одного из электрохимических методов определения и исследования кислотности поверхности.

1. Н.Б. Введенской (1986 г.) убедительно показана взаимосвязь рН водной суспензии образца с энергетическим состоянием образующих его химических элементов.

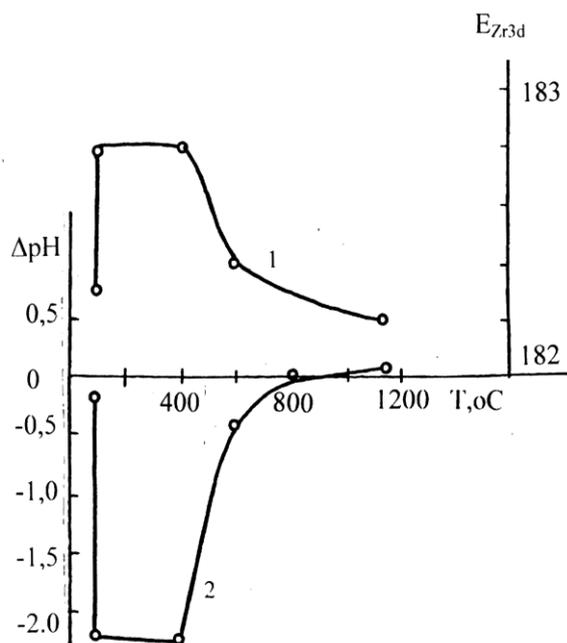


Рисунок 7.3.1 – Изменение энергии  $3d_{5/2}$  электронов циркония (1) и кислотности (2) поверхности в процессе отжига гранул  $ZrO_2$

При исследовании методом ЭСХА гранул  $ZrO_2$  для оптической керамики (полученны из суспензии с ПММА – полиметилметакрилатом) на различных стадиях термоокислительного распада полимера, отмечен одинаковый характер изменения энергии уровней  $3d_{5/2}$  циркония,  $1S$  кислорода (эВ) и  $\pm\Delta pH_{10''}$  суспензий ( $\pm\Delta pH_{10''} = pH_{10''} - pH_{H_2O}$ , где  $pH_{10''} - pH$  воды через 10 секунд ее контакта с поверхностью образца) при увеличении температуры их отжига (рисунок 7.3.1).

В зависимости от температуры отжига гранул  $ZrO_2$ , симбатно с увеличением энергии  $3d_{5/2}$  электронов  $Zr$  (сопровождающимся ростом энергии  $1S$  электронов кислорода), возрастает акцепторная способность кислорода и, соответственно, повышается кислотность поверхности образца. Линейную зависимость между контролируемыми параметрами иллюстрирует рисунок 7.3.2.

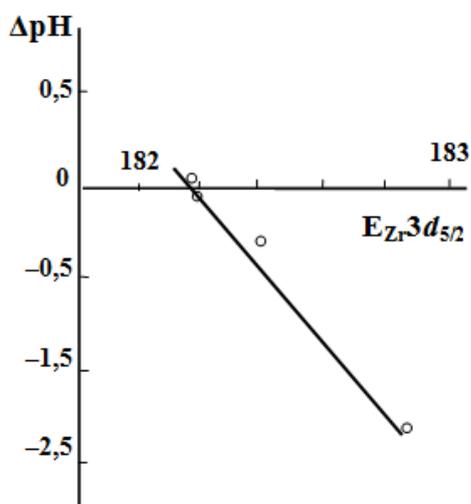


Рисунок 7.3.2 – Корреляционная зависимость  $\pm\Delta pH_{10''}$  и энергии  $3d_{5/2}$ -электронов циркония

2. В ГОИ им. С.Н. Вавилова проведены исследования по оценке возможности применения методов рН-метрии и РЦА при выборе доступных, дешевых и эффективных дисперсных материалов из отходов производства предприятий Санкт-Петербургского региона и имеющегося ассортимента промышленных сорбентов для очистки вентиляционных выбросов сложного состава от соединений Pb, Ba, Cd, F, V, P при производстве оптических материалов разных марок.

Как известно, процесс варки стекол сопровождается выделением в воздушную среду различных газообразных и твердых примесей. Состав примесей зависит от исходного состава шихты, температуры процесса, типа печи, используемого топлива, скорости газоздушного потока и др. Состав выбросов изменяется от марки к марке стекла, а также на протяжении всего процесса варки. К летучим компонентам, выделяющимся из расплава стекла, добавляются продукты сгорания топлива.

В качестве потенциально возможных сорбентов продуктов выброса при стекловарении были апробированы цеолиты разных марок и оксиды алюминия, как модельные материалы, кембрийская глина, шунгит, шамот, отходы стекольного производства. Продукты выбросов имитировались разложением или возгонкой индивидуальных соединений и их механических смесей, моделирующих состав шихты.

Рисунок 7.3.3 иллюстрирует пример оценки методом рН-метрии (по  $pH_p$  – равновесному) оптимальных условий работы цеолита марки NaКЭ в процессах сорбции паров CdO при его возгонке. Максимум сорбционной активности цеолита, как следует из зависимости (2) –  $pH = f(t, ^\circ C)$ , отвечает оптимальной температуре его дегидратации (300 – 350 $^\circ C$ ). Резкое увеличение основности цеолита с повышением температуры, вызванное процессами дегидроксилирования и структурной перестройки поверхности, приводит к снижению содержания сорбата.

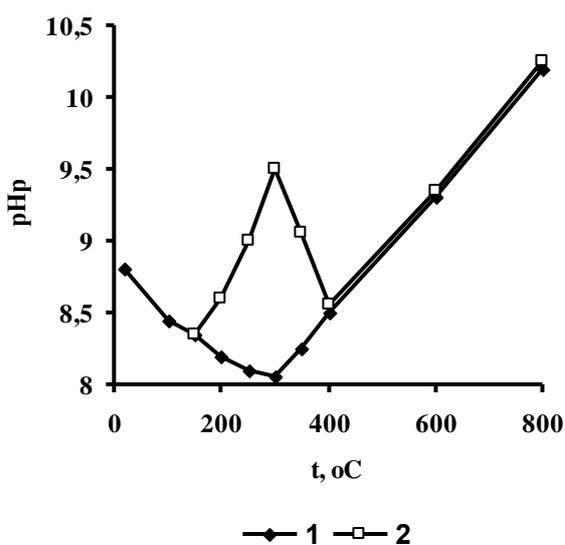
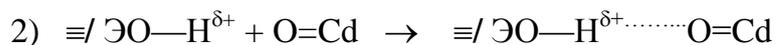


Рисунок 7.3.3 – Влияние температуры отжига на  $pH_p$  водной суспензии цеолита: 1 – исходный, 2 – обработанный парами CdO; время отжига цеолита – 1,0 час.

Анализ методом РЦА показал, что адсорбция паров CdO происходит по двум механизмам:



с доминантой по первому типу. При этом уменьшается содержание центров с  $pK_a = +12,8$ ;  $+2,5$  и  $+1,3$  и появляется новая полоса с  $pK_a = +11,9$ , которая отвечает  $pK_a$  гидроксокомплекса кадмия (11,5).

В совокупности результаты работы показали, что адсорбция продуктов разложения соединений Cd, Ba и Pb предпочтительно протекает в области высоких значений  $pK_a$  на сорбентах основного типа и падает по мере снижения их  $N_0$ . Напротив, в кислотной области шкалы  $pK_a$  эффективнее адсорбируются летучие соединения сурьмы, бора, фосфора, азота, метафосфатов Na и Al. Адсорбция фторид-ионов при разложении  $\text{AlF}_3$  и  $\text{KHF}_2$  происходит в результате обменной реакции между HF и OH-группами поверхности с  $pK_a$  в интервале  $10,5 \div 12,8$ .

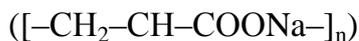
Отмечено, что присутствие в составе шихты тугоплавких соединений ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и др.) не изменяя в условиях лабораторного эксперимента состав реакционных центров, снижает летучесть легко возгоняемых или разлагаемых компонентов. Наличие  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в смесях с  $\text{KHF}_2$ , и  $\text{AlF}_3$  не мешает адсорбции фторидов, так как процессы протекают в разных регионах шкалы  $pK_a$ . Кроме того, летучие соединения бора, адсорбируясь на кислотных центрах, образуют функционалы с высокими значениями  $pK_a = 11,9 \div 12,8$ , что способствует увеличению адсорбции металлов и фтора. Несмотря на снижение летучести  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и фторидов в присутствии тугоплавких компонентов, определяющее влияние на изменение характеристик поверхности сорбентов оказывают именно эти соединения, что указывает на наличие их адсорбции.

Часто имеющая место многоцентровая адсорбция может говорить о недостаточном энергетическом соответствии адсорбенту или многофункциональности молекулы адсорбата, а также о разнообразии форм элемента в газовой фазе. При увеличении энергетического соответствия поверхностных центров и реагентов процесс адсорбции обычно локализуется по определенному механизму на конкретной группе центров,  $pK_a$  которого соответствует или близко по величине к  $pK_a$  соединения, образующегося на поверхности в результате адсорбции. Механизм адсорбции, в свою очередь, во многом определяется химической формой соединения (иона, осколка и пр.), присутствующего в газовой фазе и его прочностью.

3. *Кислотно-основные свойства поверхности полимерных гелеобразующих материалов на основе акриловой кислоты.* Гелеобразующие сетчатые материалы на основе акриловой кислоты являются одним из самых разнообразных и востребованных видов полимеров. Обладая супервлагоабсорбционными свойствами, они находят широкое применение в нефте-, газо-, горнодобывающей отраслях народного хозяйства, в строительстве, сельском хозяйстве, фармацевтической промышленности, в медицинской практике в качестве биоактивных сорбирующих раневых покрытий, гигиенических средств, как загустители, стабилиза-

торы, связующие и желатинизирующие компоненты в различных сферах промышленной индустрии и др.

В данной работе объектами исследования являлись измельченные сшитые гидрогели полиакрилата натрия



с разной степенью нейтрализации акриловой кислоты (0–100 %) 14 н раствором NaOH и его сополимеров с акриламидом



В качестве сшивающего агента использовался N,N'-метиленабисакриламид (МБАА) –

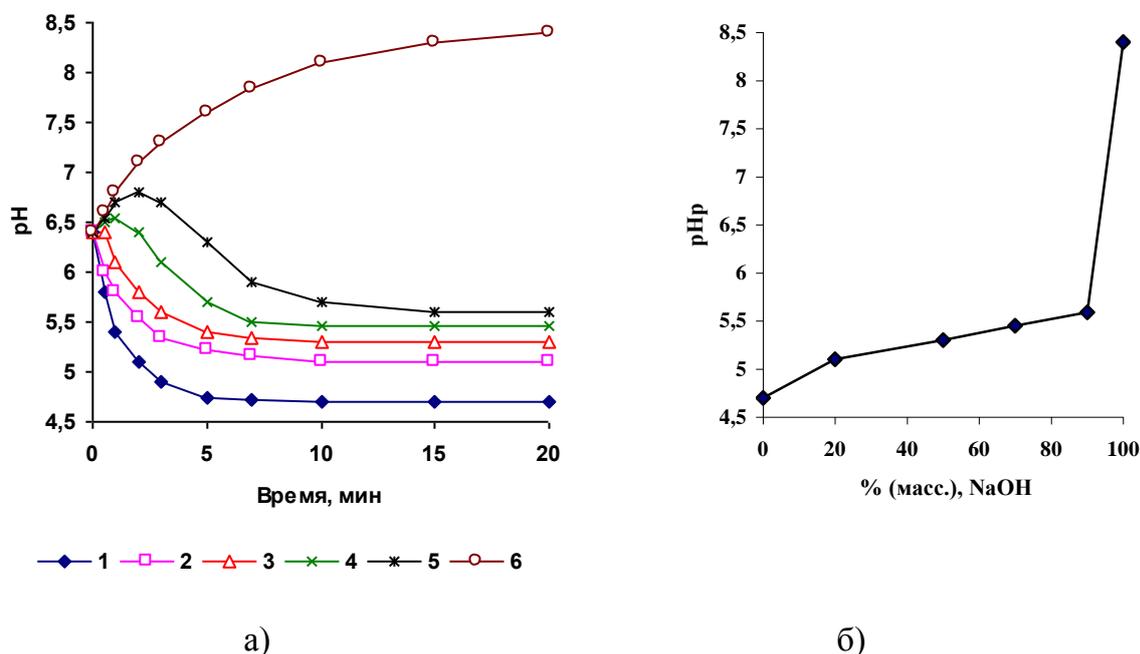


Рисунок 7.3.5 – а) Изменение кислотности поверхности гидрогелей сшитого полиакрилата натрия в зависимости от степени нейтрализации акриловой кислоты: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90; 6 – 100 % NaOH; б) Зависимость  $\text{pH}_p = f(\%, \text{NaOH})$

На рисунке 7.3.5, а приведены кинетические кривые изменения кислотности сшитых гидрогелей полиакрилата натрия в зависимости от степени нейтрализации акриловой кислоты. Характер и относительное расположение кривых  $\text{pH} = f(\tau)$  говорят о немоности изменения кислотности в рассматриваемом ряду образцов. Зависимость, представленная на рисунке 7.3.5, б, указывает на резкое повышение pH при введении в систему едкого натра свыше 90 %. Наблюдаемое явление легко объясняется с точки зрения общехимических положений для растворов. Неожиданность, скорее всего, состоит в том, что оно сохраняется в сухих гидрогелях, подвергнутых сшивке, полимеризации и сушке при 45°C.

Последовательный процесс нейтрализации акриловой кислоты 14 н раствором NaOH представляет, по сути, процесс титрования слабой одноосновной кислоты ( $\text{pK}_a = 4,84$ , аналог уксусной кислоты) сильным основанием. В началь-

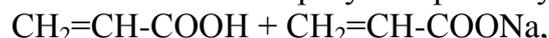
ной точке титрования присутствует только акриловая кислота и рН системы определяется константой ее автопротолиза с образованием акрилат-иона



При последовательном добавлении в систему гидроксида натрия в результате реакции появляется эквивалентное количество акрилата натрия



который в смеси с акриловой кислотой образует акрилатную буферную смесь



рН которой можно оценивать по упрощенной формуле

$$\text{pH} = \text{pKa}_{(\text{AK})} + \lg \left( \frac{[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^-]}{[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}]} \right),$$

если известен ее состав, или, наоборот, находить состав системы, который будет обеспечивать заданное значение рН.

Кислотность буферного раствора определяется не столько собственно концентрациями компонентов системы, сколько их соотношением. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности – ТЭ (100 % нейтрализация) с точкой нейтральности (рН = 7) и расположение ее в щелочной области, так как в ТЭ образуется соль слабой кислоты и сильного основания, подвергающаяся гидролизу



– процессу, противоположно направленному реакции нейтрализации (для уксусной кислоты  $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 8,88$ , а скачок титрования составляет от рН = 7,76 до рН = 10,00).

Таким образом, реакционный раствор каждого образца представляет собой буферную систему с определенным значением рН. А последовательный ряд образцов–растворов – ряд буферных систем со значениями рН, плавно изменяющимися в ходе процесса нейтрализации вплоть до ТЭ. Характер полученных кинетических кривых для сухих гидрогелей и зависимости  $\text{pH}_p = f(\%, \text{NaOH})$ , представляющей по сути кривую титрования акриловой кислоты, предопределяются особенностями химических процессов, протекающих при взаимодействии слабой акриловой кислоты и щелочи еще на стадии приготовления растворов реакционных систем.

На рисунке 7.3.6,а приведены кинетические кривые изменения рН водной среды при внесении навесок сшитых сополимеров. Уже, исходя из общего вида кривых и их относительного расположения, можно сказать, что увеличение содержания акриламида приводит к монотонному повышению кислотных свойств образцов. Это видно из кривой и на рисунке 7.3.6,б, представляющей зависимость изменения рН системы через 20 минут контакта ( $\text{pH}_{20'}$ ) образцов сополимеров с водной средой.

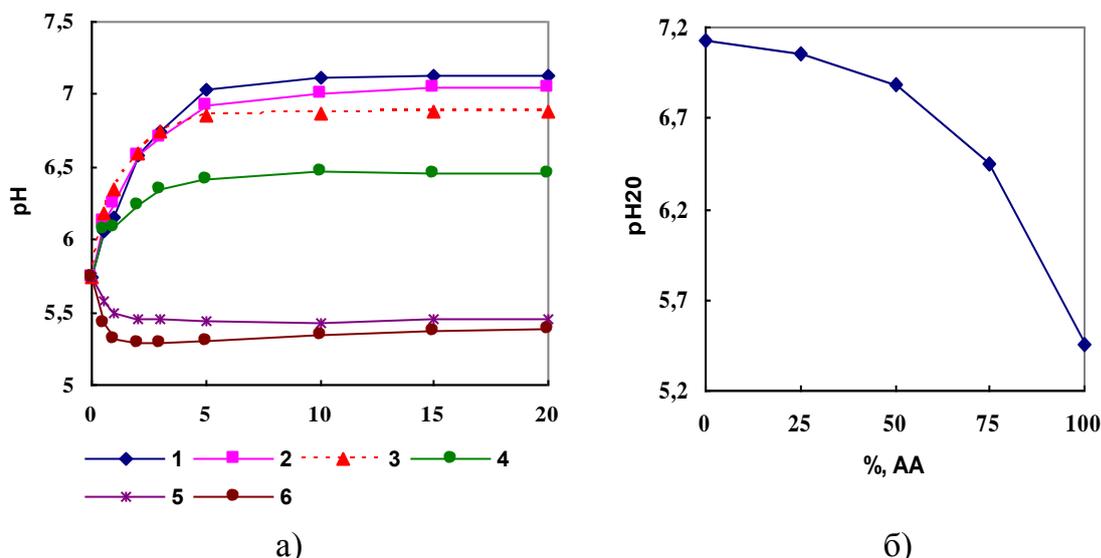
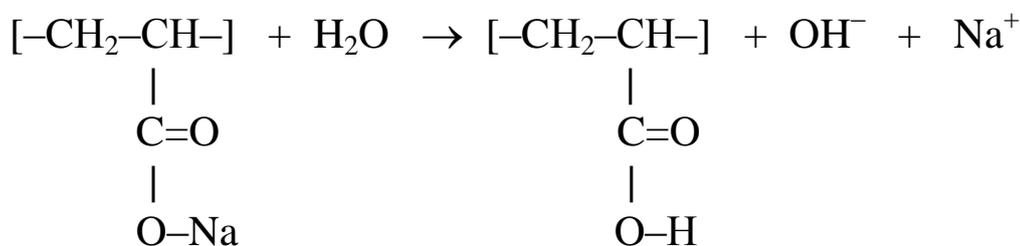


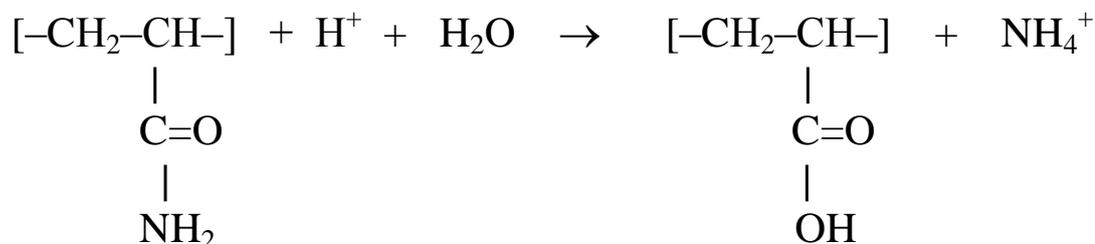
Рисунок 7.3.6 – Изменение pH образцов гидрогелей сополимеров акриламида и полиакрилата натрия: а) Зависимости  $pH = f(\tau)$ : 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100 % AA с МБАА; 6 – 100 % AA без МБАА; б) Зависимость  $pH_{20}$  от состава сополимеров.

Аналогичный характер носит и изменение степени набухания образцов. С увеличением содержания AA в образце имеет место снижение степени ограниченного набухания гидрогелей.

Противоположный эффект в изменении pH при набухании полиакрилата и полиакриамида обусловлен различием в природе боковых функциональных групп мономеров. Повышение pH при набухании полиакрилата натрия возможно в результате гидролиза карбоксилатной группировки:



Снижение pH при набухании полиакриламида обязано преимущественно кислотному гидролизу амина с образованием, карбоксильной группы:



4. Влияние электронно-лучевой обработки на кислотно-основные свойства мышечной ткани животного происхождения. Обработка ионизирующими излучениями (гамма, рентгеновское, быстрые электроны) является одним из со-

временных и наиболее эффективных методов стерилизации медицинских материалов и изделий (хирургические нити, одноразовые шприцы и пр.), пищевого сырья и продуктов его переработки (кулинарных изделий, мяса, рыбы, скоропортящихся ягод, фруктов и другой сельскохозяйственной продукции).

Применение ионизирующих излучений способствует продлению сроков хранения продукции при сохранении ее качества, уничтожению патогенной микрофлоры, содержащейся в сырье, продуктах его переработки, таре. Одним из наиболее важных преимуществ радиационных технологий перед традиционными способами консервирования теплом и холодом мяса и мясных продуктов является возможность их длительного безопасного хранения в свежем виде с сохранением качества.

В данном разделе представлены фрагменты работы по исследованию поверхности измельченной мышечной ткани свинины, подвергнутой электронно-лучевой обработке пучком мощностью 0,9 МэВ. Поглощенная доза варьировалась в интервале 12,5 – 50,0 кГр. Облучению подвергались образцы, упакованные в герметизированные ячейки планшетов из пленки полиэтилентерефталата с влаго- и газозащитным барьерным покрытием. В пострадиационный период образцы хранились в холодильной камере при +4°C. Исследование кислотности сопровождалось контролем на содержание в отпечатках с поверхности образцов Грам(+) и Грам(-) микрофлоры.

Облучение измельченной интактной (исходной) мышечной ткани (рисунок 7.3.9, а) в общем, приводит к заметной синхронизации кривых  $pH = f(\tau)$  и стабилизации интервала колебаний pH водных суспензий образцов при хранении. Отсутствие микрофлоры в отпечатках на протяжении всего эксперимента указывает на то, что периодичность в изменении pH обусловлена действием тканевых ферментов. Кривая 5, полученная для контрольного образца, позволяет судить об изменении кислотности при суммарном действии тканевых ферментов и микрофлоры, приводящих биологическую ткань к порче.

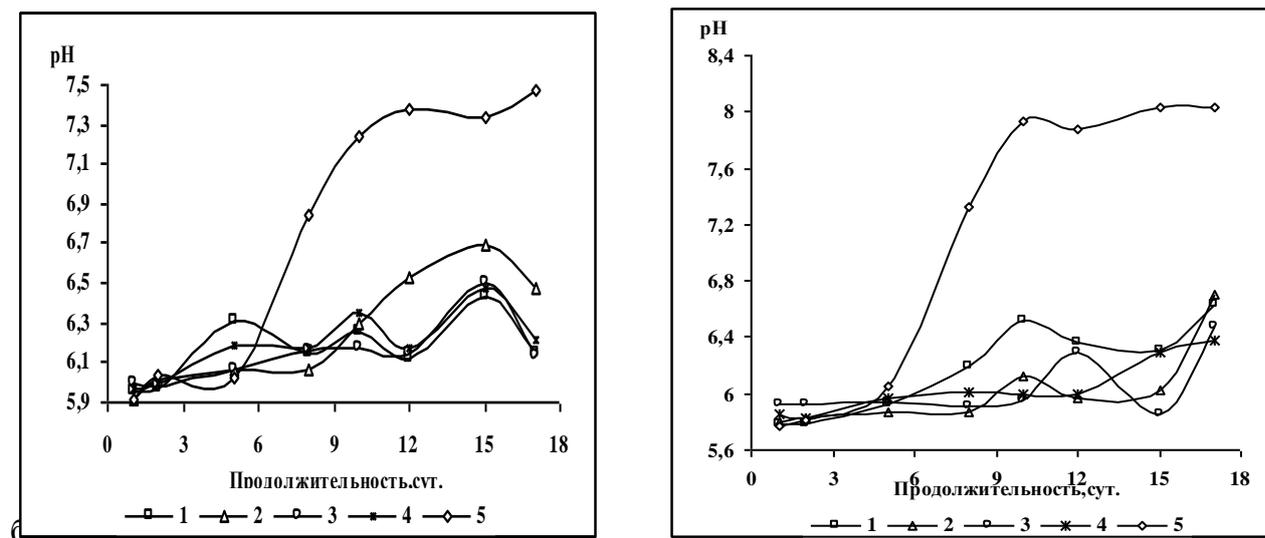


Рисунок 7.3.9 – Изменение кислотности интактных (а) и стерилизованных (б) образцов мышечной ткани свинины при хранении в пострадиационный период. Поглощенная доза: 1 – 12,5; 2 – 25,0; 3 – 37,5; 4 – 50,0 кГр; 5 – контроль

Однако на кривых  $pH = f(\tau)$  для образцов, прошедших до измельчения и облучения предварительно 2-х минутную обработку 95 % этанолом в цельнокусковом виде (рисунок 7.3.9, б), отсутствует синхронность в появлении первых максимумов, формирование которых говорит о начале автолитических изменений под действием тканевых ферментов, блокируемых радикальными процессами вторичного радиолитического. Его период возрастает с увеличением поглощенной дозы. Этанол, превращаясь при облучении в свободный радикал  $CH_3C\dot{O}H$  способствует продлению радиолитических процессов, усиливая стабилизирующий эффект.

Отмеченный факт говорит о том, что кратковременная обработка этанолом цельномышечной ткани не ограничивается функцией стерилизации, а оказывает влияние на продолжительность периода вторичного радиолитического, начало и направленное развитие автолитических процессов в пострadiационный период в измельченных перед облучением образцах.

Это послужило основанием для исследования концентрационного ряда растворов этанола на образцах необлученной мышечной ткани (рисунок 7.3.10). Полученные данные показали неоднозначность влияния концентрации этанола на характер и скорость изменения pH водных суспензий, органолептических показателей и состав микрофлоры. По данным микроскопических исследований на начальном этапе на поверхности всех образцов в незначительном количестве присутствовали Гр(+)-кокки и Гр(+)-палочки.

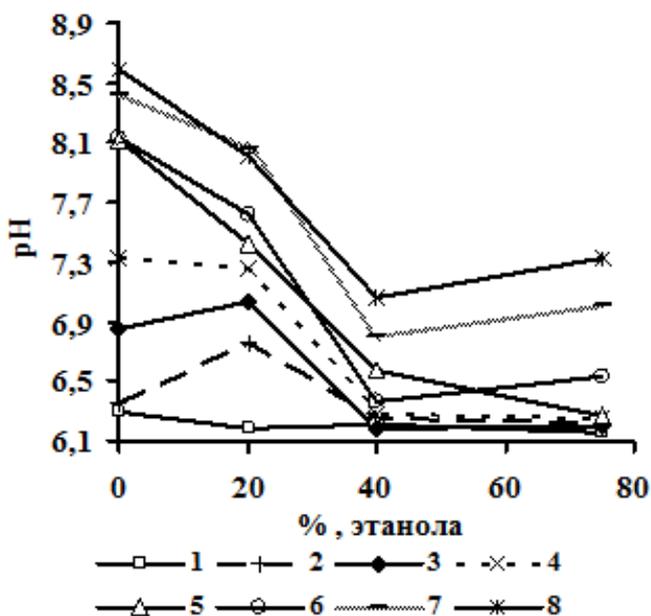


Рисунок 7.3.10 – Изменение кислотности необлученной мышечной ткани свинины, прошедшей обработку растворами этанола разной концентрации, при хранении (+4°C): 1 – 1; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 14; 6 – 16; 7 – 19; 8 – 21 сутки

Образцы, прошедшие обработку растворами этанола с концентрацией ниже 40 %, сохраняя окраску, к 7 суткам приобрели вязкость; повышение pH сопровождалось появлением запаха гнилостной порчи и полным вытеснением Гр(+)-микрофлоры грамотрицательными палочками. Увеличение концентрации этанола до 75 % привело к полной потере образцом окраски и развитию процес-

сов брожения. Псевдомицелий и бластоспоры полностью вытеснили остальную микрофлору.

Образец, обработанный 40 % этанолом, дольше всех сохранял качество по органолептическим показателям – розовая окраска, нормальная консистенция, отсутствие постороннего запаха. К 13-м суткам образец приобрел вязкость и посторонний запах, а в отпечатках обнаружены Гр(-)-палочки.

Как известно, смеси с содержанием этанола ниже и выше 40 %, представляют собой системы, разные по химическим свойствам и рН. Это предопределяет преимущественное разрушение разных по природе компонентов мышечной ткани и характер порчи при хранении. Особенности мягкого воздействия 40 %-го этанола объясняется максимальным сжатием 40-50 % водно-спиртовых смесей, обусловленным формированием компактных и устойчивых кластерных структур ( $C_2H_5OH \cdot 5H_2O$ ) с более устойчивыми водородными связями, чем собственно у воды.

Использование двух типов стерилизующих агентов – 40 % раствора этанола и пучка быстрых электронов, снижающих и стабилизирующих осцилляцию активности тканевых ферментов, обуславливает периодичность процессов автолиза (периодичность в чередовании последовательности разрушения компонентов мышечной ткани собственными ферментами биоматериала), изменения рН образцов и, как следствие, периодичность генерирования в их системе селективных питательных сред, предопределяющих наличие или отсутствие микроорганизмов, их морфологический тип и количественное соотношение.

Кислотно-основные свойства поверхности образцов биоматериалов, а значит и характер рН-метрических кривых, определяются, в основном, боковыми R-группировками аминокислотных остатков (Приложение D.1). Анализ совокупности данных по исследованию 32 серий образцов мышечной ткани разного качества и анатомической локализации показало, что снижение содержания на поверхности липидных и увеличение белковых компонентов в результате обработки этанолом дает эффект повышения цветности, снижения рН суспензии и общего количества Гр(+)- и Гр(-)-палочковых форм микроорганизмов.

Напротив, снижение кислотности суспензии, за счет разрушения белковых структур, приводит к снижению цветности и увеличению содержания грамположительных и грамотрицательных палочковых форм микроорганизмов в образцах.

### Контрольные вопросы

1. В чем суть электрохимического метода прямой рН-метрии?
2. Какие электроды используются в методах рН-метрии?
3. Теоретические основы кинетического метода рН-метрии.
4. Какой параметр поверхности твердых веществ позволяет определять и контролировать метод кинетической рН-метрии?
5. Что лежит в основе бифункционального характера поверхности твердофазных систем?
6. Что собой представляют центры Льюиса и Бренстеда на поверхности твердых веществ? Их классификация.

7. Механизмы взаимодействия центров Льюиса и Бренстеда с водной средой.
8. Что такое гидроксильно-гидратный покров поверхности твердого тела?
9. Эффективная навеска ( $a_{эфф}$ ) массо-пробы и как она связана с дисперсностью образца?
10. Объясните связь дисперсности твердого вещества с кислотными свойствами его поверхности?
11. Что такое функция кислотности поверхности твердого вещества?
12. Возможности метода кинетической рН-метрии.

### ***Работа № 10.***

Оценка влияния контролируемого параметра на интегральную кислотность поверхности твердого дисперсного материала методом кинетической рН-метрии  
(задание выдается преподавателем)

В данной работе методом кинетической рН-метрии в соответствии с заданием преподавателя студент исследует влияние на функцию кислотности  $H_0$  поверхности серии твердофазных образцов варьирования контролируемого параметра (температура обработки, дисперсность, соотношение компонентов, технологические условия синтеза, структурная модификация и др.).

Работа знакомит студентов с теорией метода кинетической рН-метрии, методикой проведения анализа, возможностями метода при оценке кислотных свойств материалов разной природы и назначения, правилами интерпретации полученных данных и их согласования с результатами комплексного исследования образцов другими методами.

#### Приборы, реактивы и вспомогательные материалы

рН-метр марки Эксперт–0,001 (абсолютная погрешность –  $\pm 0,005$  ед. рН).  
Потенциометрическая ячейка со стеклянным и хлорсеребряным электродами (или комбинированным электродом)  
Аналитические весы Эксперт–0,001  
Секундомер  
Магнитная мешалка  
Дистиллированная вода  
Промывалка  
Фильтровальная бумага  
Калька и шпатель для взятия навесок

#### Выполнение работы

1. Для получения кинетических кривых гидратации в потенциометрическую ячейку мерной пипеткой ввести 10–20 мл дистиллированной воды, погрузить электроды и включить магнитную мешалку.

2. После стабилизации потенциала стеклянного электрода (при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке), внести навеску образца (0,02 – 0,20 г), одновременно включая секундомер.

3. Первый замер рН провести через 5 – 10 секунд, интервал между последующими замерах в течение первой минуты контакта определяется кинетикой процесса гидратации. В дальнейшем показания прибора снимать с интервалами 1, 5, 10 мин, в зависимости от хода кривой, до стабилизации значений рН ( $pH_{\text{стаб}}$ ). Результаты измерений рН занести в рабочую таблицу.

Рабочая таблица

Название серии образцов..... Да-										
та.....										
Контролируемый параметр.....										
.....										
.....										
Образец	рН; время, мин									
	0,5	1	2	3	5	7	10	15		
1										
2										
3										
4										
.....										
.....										

4. По окончании измерений ячейку вымыть под краном, ополоснуть дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и готовить согласно п.п. 1 и 2 для проведения анализа следующего образца.

5. По полученным данным построить кинетические кривые изменения рН в координатах  $pH = f(\tau, \text{мин})$  для всей серии образцов.

5. Окончательный результат оформить графически, построив зависимость значений  $pH_{\text{стаб}}$  от варьируемого параметра.

6. Провести обсуждение полученных данных, их анализ и сделать выводы по проделанной работе. Оформить работу в виде отчета и сдать преподавателю.

7. Привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная литература*

*Васильев В.П.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Кн. 2. – М.: Дрофа, 2005. – 384 с.

*Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2005. – 559 с.

*Белюстин А.А., Булатов М.И., Дробышев и др.* Аналитическая химия. Т. 1: Методы идентификации и определения веществ / Под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 576 с.

*Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.

*Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др.* Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

*Булатов М.И., Маметнабиев Т.Э., Харитонов С.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: текст лекций. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 208 с.

### *Дополнительная литература*

#### **Инфракрасная спектроскопия НПВО**

*Харрик Н.* Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. М.: Мир, 1970. – 336 с.

*Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К.* «Инфракрасная фурье-спектрометрия». – М.: МГУ, 2008.

*Тонков М.В.* Фурье-спектроскопия – максимум информации за минимум времени // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №1.

*Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.

*Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.

*Бёккер Ю.* Спектроскопия / Перевод с нем. Л. Н. Казанцева. – М.: Мир, 2009. – 528 с.

*Lindon J.* Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. – NY, Academic Press, 2010. – 3312 p.

*Stuart B.H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. – Wiley, 2004. – 242 p.

#### **Электронная спектроскопия отражения**

*Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.

*Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В.* Электронная спектроскопия органических соединений. – СПб.: СПбЛТА, 2011. – 43 с.

*Кириллов В.В., Нечипоренко А.П.* Современные спектральные методы анализа, используемые в пищевой промышленности. Учебное пособие. – СПб.: СПГУНиПТ, 2006. – 99 с.

*Миронов В.А., Янковский С.А.* Спектроскопия в органической химии. – М.: Химия, 1985. – 232 с.

### **Люминесцентные методы**

*Гришаева Т.И.* Методы люминесцентного анализа СПб.: НПО «Профессионал», 2003. – 225 с.

*Булатов М.И., Маметнабиев Т.Э., Харитонов С.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: текст лекций. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 208 с.

*Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. I. Молекулярная спектроскопия. – М.: МГУ, 1994. – 320 с.

*Лакович Д.* Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

*Степанов Б.И., Грибковский В.П.* Введение в теорию люминесценции. – Минск: Изд-во АН БССР, 1968. – 326 с.

*Каралис В.Н.* Флуоресцентные приборы. – М.: Изд-во ЦНИИТЭИ приборостроения, 1978. – 33 с.

*Гительзон И.И., Левин Л.А., Утешев Р.Н.* и др. Биолюминесценция в океане. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2002. – 282 с.

*Захаров И.А., Тимофеева В.Н.* Люминесцентные методы анализа: Учебн. пособие. – Л.: Изд-во ЛТИ, 1978. – 94 с.

### **Рентгеноспектральные методы**

*Верховодов П.А.* Рентгеноспектральный анализ: отдельный учет физических процессов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 232 с.

*Блохин М.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ. – Новосибирск: Наука, 1991.

*Ширкин Л.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие. – Владимир: Владим.ГУ, 2009. – 65 с.

*Ревенко А.Г.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 264 с.

*Комиссаренков А.А., Андреев С.Б.* Рентгенофлуоресцентные методы анализа: методические указания к лабораторным работам. СПб.: ГТУРП, 2008. – 36 с.

*Черноруков Н.Г., Нипрук О.В.* Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2012. – 57 с.

*Порай-Кошиц М.А.* Основы структурного анализа химических соединений: Учебн. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1982. – 151 с.

*Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.

*Васильев Е.К.* Качественный рентгенофазовый анализ / Под ред. С.Б. Брандта. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.

*Ковба Л.М., Трусов В.К.* Рентгенофазовый анализ – М.: МГУ, 1976. – 183 с.

*Князев А.В., Сулейманов Е.В.* Основы рентгенофазового анализа. Учебно-методич. пособие.– Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2005. – 23 с.

*Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А.* Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методич. указания к лабораторной работе. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14 с.

X-ray diffraction data cards, ASTM.

### **Рефрактометрия**

*Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В.* Рефрактометрия. Методические указания к лабораторным работам. – Самара: Самарский ГТУ, 2013. – 16 с.

*Слепушкин В.В., Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В., Мощенская Е.Ю.* Аналитическая химия. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011. – 286 с.

*Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. Кн.2. Оптические методы анализа. – М.: Колос, 2005. 288 с.

*Илларионова Е.А., Сыроватский И.П.* Рефрактометрия. Теоретические основы метода: учебное пособие. – Иркутск: ИГМУ, 2013. – 54 с.

*Стальмакова Л.С., Величко А.Г.* Руководство к лабораторным работам по курсу общей физики. Оптика. Вып. 2. Рефрактометрия. – Саратов: СГУ, 1988.

*Назимова Н.А., Борисенко С.И.* Измерение показателя преломления жидкостей с помощью рефрактометрии. – Томск: ТПУ, 2012. – 12 с.

*Иоффе Б.В.,* Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974.

### **Термометрия**

*Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2003.

*Пименова Л.Н.* Термография. Методическое пособие. – Томск: ТГАСУ, 2005. – 19 с.

*Иголинская Н.М., Костенко О.В.* Современные методы исследования полимеров. – Кемерово: Кем. ГТУ, 2008. – 29 с.

*Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990.

*Королев Д.В., Суворов К.А.* Определение физико-химических компонентов и смесей дериватографическим методом. Методические указания к лабораторным работам. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2003. – 33 с.

### **Индикаторный метод – РЦА**

*Танабе К.* Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 2005.

*Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.

*Нечипоренко А.П.* Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ неорганического, растительного и животного происхождения // Сб. научн. трудов «Химия поверхности и нанотехнология высокоорганизованных веществ». – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2007. С. 145–171.

*Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. – СПб.: Лань, 2016. – 283 с.

*Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: ТГУ, 2007. – 284 с.

*Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В., Корсаков В.Г.* и др. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. СПб.: СПбГУПС, 2006. – 105 с.

### **Кинетическая рН-метрия**

*Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1968.

*Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.* Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – 85 с. Режим доступа:

<http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22/pdf>

*Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С.* Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: ТГАСУ, 2003. – 28 с.

*Иконникова Л.Ф., Иконникова К.В.* Потенциометрический метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. – Томск: ТПИ, 2010. – 36 с.

*Нечипоренко А.П.* Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ неорганического, растительного и животного происхождения // Сб. научн. трудов «Химия поверхности и нанотехнология высокоорганизованных веществ». – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2007. С. 145–171.

*Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. – СПб.: Лань, 2016. – 283 с.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**  
**Приложения А**

**Приложение А.1**

**Таблица характеристических полос поглощения функциональных группировок некоторых классов органических соединений в ИК-области спектра**

Обозначения: s – симметричное, as – ассимметричное, v – валентное,  $\delta$  – деформационное плоскостное,  $\gamma$  – неплоскостное деформационное,  $\omega$  – веерное,  $\tau$  – крутильное,  $\rho$  – маятниковое.

Классы соединений	Типы колебаний и характеристические длины волн функциональных группировок, см <sup>-1</sup>		
<b>Алканы</b>	<b>v (C-H)</b> v (2960–2850)	<b><math>\delta</math> (C-H)</b>	
–CH <sub>3</sub>	v <sub>as</sub> (2960) v <sub>s</sub> (2870)	$\delta$ <sub>as</sub> (1465) $\delta$ <sub>s</sub> (1375)	$\omega$ (1350–1180) $\rho$ , $\tau$ (720)
–CH <sub>2</sub> –	v <sub>as</sub> (2920) v <sub>s</sub> (2850)	$\delta$ <sub>as</sub> (1470) $\delta$ <sub>s</sub> (1375–1280)	
–CH–	v <sub>as</sub> (2890)	$\delta$ <sub>s</sub> (1340), слабая	
<b>Циклоалканы</b>	<b>v (C-H)</b>	<b><math>\delta</math> (C-H)</b>	
–CH <sub>2</sub>	v <sub>s(C-H)</sub> – 3000 v <sub>as(C-H)</sub> – 2950	$\delta$ <sub>s</sub> (1470)	
>C–C<	<b>v (C–C)</b> v <sub>C–C</sub> (1000) v <sub>C–C</sub> (904-860)		
<b>Алкены</b>	<b>v (=C-H)</b>	<b>v (C=C)</b>	
–CH=CH <sub>2</sub>	3085-2020	1640	$\delta$ <sub>=C-H</sub> (1415-1300) $\gamma$ <sub>=C-H</sub> (995-910) $\delta$ <sub>=C-H</sub> (1405) $\gamma$ <sub>=C-H</sub> (730-650)
–CH=CH–(цис)	3020	1655	
–CH=CH–(транс)	3020	1670	$\delta$ <sub>=C-H</sub> (1300) $\gamma$ <sub>=C-H</sub> (980-965)
>C=CH <sub>2</sub>	3085	1655	$\delta$ <sub>=C-H</sub> (1415) $\gamma$ <sub>=C-H</sub> (890)
C=C	v <sub>=C-H</sub> (1640)		
<b>Ароматическое кольцо</b>	<b>v(=C–H)</b>		
=C–H C=C	3030 1600-1460		$\gamma$ (=C–H) 850-675

<b>Спирты и фенолы</b>  Первичные спирты Вторичные спирты Третичные спирты Фенолы	<b><math>\nu</math> (O-H)</b> 3650-2400	<b><math>\nu</math> (C-O)</b> 1250-980  1075-1000 1150-1030 1170-1100 1230-1140	$\delta$ (C-O-H) 1420-1260 $\gamma$ (C-O-H) 700-400
<b>Карбонильные соединения</b> <b>Кетоны</b>  <b>Альдегиды</b>  <i>Алифатические</i> <i>Ненасыщенные</i> <i>Ароматические</i>  <b>Карбоновые кислоты</b> <i>Димер</i>  <i>Мономер</i>  <b>Кабоксилаты</b> $=\text{CH}-\text{COO}^-$	<b><math>\nu</math> (C-H)</b> 3500-3400  <b><math>\nu</math> (C-H)</b> 2900-2680 (дублет - резонанс Ферми)    <b><math>\nu</math> (O-H)</b> 3550-2500   <b><math>\nu</math> (=CH-COO<sup>-</sup>)</b> 3007-3040	<b><math>\nu</math> (C=O)</b> 1780-1660  <b><math>\nu</math> (C=O)</b> 1740-1660    <b><math>\nu</math> (C=O)</b> 1720-1680   <b><math>\nu</math> (C=O)</b> $\nu_{\text{as}}$ (16500-1540) $\nu_{\text{s}}$ (1450-1360)	$\delta$ (O=C-H) 1390 $\rho(\text{CH}_2) - 722$    $\nu_{\text{C-O}}$ (1315-1280) $\gamma(\text{O-H...O})$ 960-880   $\delta_{\text{COO}^-}$ (670) $\gamma_{\omega}(\text{COO}^-)$ 1250
<b>Амины</b>  Первичные  Вторичные    Третичные	<b><math>\nu</math> (N-H)</b>  3550-3250 (дойная полоса!)  3450-3310 (одиочная полоса!)	<b><math>\nu</math> (C-N)</b>  1380-1000  1380-1000    1380-1000	$\delta_{\text{N-H}}$ (1650-1590) $\gamma_{\text{N-H}}$ (830-785) $\delta_{\text{N-H}}$ (1650-1550) $\gamma_{\text{N-H}}$ (750-700)
<b>Нитросоединения</b>	<b><math>\nu</math> (N=O)</b> Алифотические $\nu_{\text{as}}$ (1590-1545) $\nu_{\text{s}}$ (1390-1355) Ароматические $\nu_{\text{as}}$ (1545-1500) $\nu_{\text{s}}$ (1370-1330)		

\*) Дополнительная информация – в Справочных материалах Б.Н. Тарасевича (2012 г.).

## Приложение А.2

### Примеры основных хромофоров в ЭСДО и их характеристики

Хромофор	$\lambda_{\max}$ , 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 <sub>2</sub>	215	Средняя	$n \rightarrow \sigma^*$
–N=N–	340–370	Слабая	$n \rightarrow \pi^*$

Таблица длин волн элементов

Длина волны	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2				
	Ma	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
3358	Ca								
3344								Yb	
3314					Ni				
3289			Te						
3242						Co			
3238								Lu	
3148			I						
3138								Hf	
3090		Ca							
3080					Cu				
3042								Ta	
3031	Sc								
3016			Xe						
3000						Ni			
2952								W	
2950									Yb
2892			Cs						
2870					Zn				
2864								Re	
2846									Lu
2784						Cu			
2782								Os	
2779		Sc							
2775			Ba						
2748									Hf
2749	Ti								
2702								Ir	
2680					Ga				
2665			La						
2654									Ta
2626								Pt	
2590						Zn			
2564									W
2561			Ce						
2552								Au	
2514		Ti							
2508					Ge				

## Продолжение таблицы

2503	V							
2482							Hg	
2476								Re
2463			Pr					
2416						Ga		
2414							Tl	
2394								Os
2370			Nd					
2352					As			
2350							Pb	
2316								Ir
2290	Cr							
2288							Bi	
2284		V						
2282			Pm					
2256						Ge		
2240								Pt
2226							Po	
2210					Se			
2199			Sm					
2170							At	
2166								Au
2120			Eu					
2114						As		
2114							Rn	
2102	Mn							
2096								Hg
2085		Cr						
2080					Br			
2060							Fr	
2046			Gd					
2030								Tl
2010							Ra	
1984						Se		
1976			Tb					
1966								Pb
1960					Kr			
1960							Ac	
1936	Fe							
1912							Th	
1910		Mn						
1909			Dy					
1904								Bi

Продолжение таблицы

1866							Pa	
1864						Br		
1850					Rb			
1845			Ho					
1844								Po
1820							U	
1788	Co							
1786								At
1784			Er					
1757		Fe						
1756						Kr		
1750					Sr			
1732								Rn
1726			Tm					
1678								Fr
1672			Yb					
1658					Y			
1657	Ni							
1656						Rb		
1628								Ra
1621		Co						
1619			Lu					
1580								Ac
1572					Zr			
1569			Hf					
1566						Sr		
1540	Cu							
1530								Th
1521			Ta					
1500		Ni						
1492					Nb			
1480						Y		
1476			W					
1475				Yb				
1435	Zn							
1432			Re					
1423				Lu				
1418					Mo			
1402						Zr		
1392		Cu						
1391			Os					
1374				Hf				
1351			Ir					

Продолжение таблицы

1350					Tc			
1340	Ga							
1330						Nb		
1327				Ta				
1313			Pt					
1295		Zn						
1286					Ru			
1282				W				
1276			Au					
1264						Mo		
1254	Ge							
1241			Hg					
1238				Re				
1226					Rh			
1208		Ga						
1207			Tl					
1202						Tc		
1197				Os				
1176	As							
1175			Pb					
1170					Pd			
1158				Ir				
1146						Ru		
1144			Bi					
1128		Ge						
1120				Pt				
1118					Ag			
1113			Po					
1105	Se							
1090						Rh		
1085			At					
1083				Au				
1070					Cd			
1057			Rn					
1057		As						
1048				Hg				
1042						Pd		
1040	Br							
1030			Fr					
1024					In			
1015				Tl				
1005								
994						Ag		

## Окончание таблицы

992		Se						
983				Pb				
980					Sn			
980			Ac					
980	Kr							
956			Th					
952				Bi				
950						Cd		
940					Sb			
933			Pa					
932		Br						
925	Rb							
922				Po				
910			U					
908						In		
902					Te			
893				At				
878		Kr						
875	Sr							
870						Sn		
866				Rn				
866					I			
839				Fr				
832					Xe			
829	Y							
828		Rb						
814				Ra				
800					Cs			
790				Ac				
786	Zr							
783		Sr						
770					Ba			
765				Th				
746	Nb							
740		Y						
709	Mo							
701		Zr						

Приложение В.1

Показатели преломления растительных масел

№ п/п	Название масла	Показатель преломления, $n$
Жидкие растительные масла, $t = 20^{\circ}\text{C}$		
1	Подсолнечное	1,473 — 1,475
2	Кукурузное	1,471 — 1,474
3	Соевое	1,474 — 1,478
4	Арахисовое	1,468 — 1,472
5	Горчичное	1,470 — 1,474
6	Оливковое	1,466 — 1,471
7	Рапсовое	1,472 — 1,476
8	Льняное	1,480 — 1,487
9	Конопляное	1,477 — 1,479
10	Хлопковое	1,472 — 1,476
11	Пихтовое	1,469—1,472
12	Репейное	1.476—1,479
13	Миндальное	1,470
Твердые растительные масла, $t = 40^{\circ}\text{C}$		
14	Какао	1,4569
15	Пальмовое	1,4545
16	Кокосовое	1,4497

Приложение В.2

*Задание 1.* Определить показатель преломления водного раствора сахарозы методом градуировочного графика.

*Задание 2.* Определить показатель преломления водного раствора глюкозы методом градуировочного графика.

п. 5. Построение градуировочного графика.

Подготовить серию стандартных растворов аналита, выданного преподавателем. Для этого на аналитических весах взвесить 10 навесок аналита массой 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9, 1,0 г и поместить их в пробирки (способ отдельно взятых навесок). В каждую пробирку, отмерив пипеткой, прилить по 10 мл дистиллированной воды и тщательно перемешать. Продолжить работу, начиная с п. 5.2.

### Приложение В.3

*Задание 3.* Определить содержание глицерина в исследуемом растворе методом градуировочного графика.

#### Показатели преломления водных растворов глицерина (концентрация – массовая доля вещества в процентах)

Концентрация глицерина, %	Показатель преломления, $n_D$	Концентрация глицерина, %	Показатель преломления, $n_D$
85	1.4508	93	1.4629
86	1.4524	94	1.4644
87	1.4539	95	1.4660
88	1.4554	96	1.4675
89	1.4569	97	1.4691
90	1.4584	98	1.4707
91	1.4599	99	1.4723
92	1.4614	100	1.4740

\*) Градуировочный график строится в соответствии с заданием преподавателя

### Приложение В.4

*Задание 4.* Определить содержание этанола в исследуемом растворе методом градуировочного графика.

#### Показатели преломления спиртово-водных растворов с объемной концентрацией при 20°C

Концентрация этанола, обемн. %	Показатель преломления, $n_D$	Поправка показателя преломления на 1% спирта	Температурный коэффициент
0	1,33299	-	$1 \cdot 10^{-4}$
1	1.33345	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
2	1.33400	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
3	1.33444	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
4	1.33493	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
5	1.33535	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
6	1.33587	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
7	1.33641	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
8	1.33700	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
9	1.33760	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
10	1.33808	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
11	1.33870	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
12	1.33924	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
13	1.33977	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

14	1.34043	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
15	1.34096	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
16	1.34158	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
17	1.34209	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
18	1.34270	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
19	1.34330	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
20	1.34390	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
21	1.34452	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
22	1.34512	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
23	1.34573	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
24	1.34635	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
25	1.34697	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
30	1.35000	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
35	1.35320	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
40	1.35500	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
45	1.35700	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
50	1.35900	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
55	1.36060	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
60	1.36180	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
65	1.36300	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
70	1.36380	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
75	1.36450	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$

\*) Градуировочный график строится в соответствии с заданием преподавателя

## Приложение В.5

*Задание 5.* Определение массовой доли воды в меде натуральном.

п.5. Построение градуировочного графика.

В четыре пронумерованных и предварительно взвешенных пробирки с точностью до четвертого знака после запятой взять навески меда ( $a = 1$  г). Внести в первую пробирку 0,05 г, во вторую – 0,10 г, в третью – 0,15 г, в четвертую – 0,20 г воды. Тщательно перемешать полученные образцы и измерить показатель преломления. Результаты измерений занести в рабочую таблицу и построить калибровочный график.

### Зависимость коэффициента рефракции от массовой доли воды в меде

Показатель преломления	Массовая доля воды, %	Показатель преломления	Массовая доля воды, %	Показатель преломления	Массовая доля воды, %
1,5044	13,0	1,4935	17,2	1,4830	21,4
1,5038	13,2	1,4930	17,4	1,4825	21,6

1,5033	13,4	1,4925	17,6	1,4820	21,8
1,5028	13,6	1,4920	17,8	1,4815	22,0
1,5023	13,8	1,4915	18,0	1,4810	22,2
1,5018	14,0	1,4910	18,2	1,4805	22,4
1,5012	14,2	1,4905	18,4	1,4800	22,6
1,5007	14,4	1,4900	18,6	1,4795	22,8
1,5002	14,6	1,4895	18,8	1,4790	23,0
1,4997	14,8	1,4890	19,0	1,4785	23,2
1,4992	15,0	1,4885	19,2	1,4780	23,4
1,4987	15,2	1,4880	19,4	1,4775	23,6
1,4982	15,4	1,4875	19,6	1,4770	23,8
1,4976	15,6	1,4870	19,8	1,4765	24,0
1,4971	15,8	1,4865	20,0	1,4760	24,2
1,4966	16,0	1,4860	20,2	1,4755	24,4
1,4961	16,2	1,4855	20,4	1,4750	24,6
1,4956	16,4	1,4850	20,6	1,4745	24,8
1,4950	16,6	1,4845	20,8	1,4740	25,0
1,4946	16,8	1,4840	21,0		
1,4940	17,0	1,4835	21,2		

\*) Если определения проводят при температуре ниже или выше 20°C, то вводят поправку на каждый градус Цельсия: для температур выше 20°C прибавляют к показателю преломления 0,00023, для температур ниже 20°C – вычитают из измеренного показателя преломления 0,00023. Допустимые расхождения между результатами контрольных определений не должны превышать 0,1%.

## Приложение В.6

### Показатели преломления дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72) для желтой линии натрия ( $\lambda = 589,3$ нм – среднее значение для дублета)

t, С	Показатель преломления	t, С	Показатель преломления
15	1,33339	21	1,44390
16	1,33331	22	1,33280
17	1,33324	23	1,33271
18	1,33316	24	1,33261
19	1,33307	25	1,33250
20	1,33299		

## Приложение В.7

### Основные метрологические характеристики набора жидких мер показателя преломления РЖЭ-1

Органические растворители	Показатель преломления
п-гептан	1,385÷1,388
циклогексан	1,425÷1,428
1,2-дихлорэтан	1,443÷1,446
четырёххлористый углерод	1,459÷1,462
бензол	1,500÷1,504
α-бромнафталин	1,656÷1,659

## Приложения С

### Приложение С.1

#### Термические эффекты некоторых минералов

Наименование минерала	Формула минерала	Температура эффекта, °С	Природа эффекта
Кальцит	$\text{CaCO}_3$	(-) 860-920	Диссоциация (44 % $\text{CO}_2$ )
Арагонит	$\text{CaCO}_3$	(-) 390-420	Полиморфное превращение в кальцит
Магнезит	$\text{MgCO}_3$	(-)540-710	Диссоциация (52,2 % $\text{CO}_2$ )
Гидрокарбонат магния	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)170-210 (-)400-450 (-)500-530 (+)530-600	Дегидратация (потеря 2 $\text{H}_2\text{O}$ ) Дегидратация (потеря 1 $\text{H}_2\text{O}$ ) Диссоциация $\text{MgCO}_3$ Кристаллизация аморфного $\text{MgO}$
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-)730-790 (-)830-940	Распад доломита на $\text{CaCO}_3$ и $\text{MgCO}_3$ и диссоциация $\text{MgCO}_3$ (23,9 % $\text{CO}_2$ ) Диссоциация $\text{CaCO}_3$

Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	(-)530-580	Дегидратация
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(-)405-450	Дегидратация (потеря 31% $\text{H}_2\text{O}$ )
Железистый магнезит	$(\text{Mg},\text{Fe})\text{CO}_2$	(-)500-590 (+)755	Диссоциация Окисление $\text{FeO}$ до $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Диоксид кремния	$\text{SiO}_2$	(+)115-117  (+)155-163  (+)220-280  (-)573	Превращение тридимита $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ Превращение тридимита $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ Превращение кристобалита $\alpha \rightarrow \beta$ Превращение кварца $\alpha \rightarrow \beta$

### Приложение С.2 - Температура и теплота плавления химических веществ

Вещество	T, °C	J, Дж/г
Ga	29,8	-80,00
$\text{KNO}_3$	127,7	-50,24
In	156,6	-28,60
$\text{RbNO}_3$	164,2	-26,60
Sn	231,9	-60,50
Bi	271,4	-63,30
Pb	327,4	-23,00
Zn	419,6	-107,50
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	426,4	-57,70
CsCl	476,0	-17,22
Al	660,3	-397,00
$\text{BaCO}_3$	810,0	-94,9
Ag	961,8	-107,00
Au	1064,2	-63,7

## Приложения D

### Приложение D.1 - Кислотно-основные характеристики боковых R-группировок некоторых аминокислот

Аминокислота	pK <sub>R</sub>	Характер функциональной R-группировки в недиссоциированном состоянии
<i>Кислоты – содержащие боковую COOH-группу.</i>		
Аспарагиновая	3,90	–COOH
Глутаминовая	4,10	–COOH
<i>Кислоты – содержащие основную боковую R-группу.</i>		
Гистидин	6,0	≡NH
Лизин	10,53	–NH <sub>3</sub>
Аргинин	12,50	=NH <sub>2</sub>
<i>Кислоты с боковыми цепями, содержащими атом серы или OH-группу.</i>		
Цистеин	8,23	–SH
Тирозин	10,10	–OH
Серин	~13	–OH
Треонин	~13	–OH

### Приложение D.2 - Функция кислотности поверхности оксидов модельного ряда

Оксид	Метод спектрофотометрии					Метод pH-метрии				
	РЦА			ЭСДО		ТНЗ*			ΔpH <sub>10</sub> **	
	pK <sub>к</sub>	pK <sub>ос</sub>	H <sub>0</sub>	Инд-	H <sub>0</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pH <sub>ТНЗ</sub>	ΔpH	H <sub>0</sub>
MgO	6,65	13,95	10,30	НГ	10,48	6,40	14,06	10,23	+3,75	10,50
αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58	11,82	7,70	БТС	7,74	3,70	11,70	7,70	+1,04	7,79
ZnO	4,76	9,80	7,28	БТС	7,58	4,54	10,32	7,43	+0,60	7,35
γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	11,76	6,99	БТС	6,84	2,05	11,63	6,84	-0,10	6,85
SiO <sub>2</sub> (шскг)	2,40	10,98	6,79	БКП	6,64	1,78	11,42	6,60	-***	-
SiO <sub>2</sub> (С-80)	2,60	19,50	6,55	БКП	6,64	3,13	10,07	6,60	-***	-

\* значение pK<sub>2</sub> для MgO находили экстраполяцией;

\*\* H<sub>0</sub> = 6,75 + 1,003 · ΔpH<sub>10</sub>

\*\*\* для обоих кремнезёмов зависимость pH = f(a) – линейна.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРАЖЕНИЯ.....	5
1.1. Инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения.....	5
1.1.1. Элементы теории колебательной спектроскопии.....	6
1.1.2. Теоретические основы ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.....	11
1.1.3. Примеры практического применения метода ИКС НПВО.....	14
Контрольные вопросы.....	23
<i>Работа № 1. Исследование свойств поверхности твердых веществ и жидких систем методом ИК-спектроскопии НПВО.....</i>	
23	
1.2. Электронная спектроскопия диффузного отражения в Уф- и видимой областях электромагнитного спектр.....	25
1.2.1. Элементы теории метода ЭСДО.....	25
1.2.2. Природа электронного спектра поглощен.....	27
1.2.3. Приборы, используемые в методе ЭСДО.....	30
1.2.4. Применение метода ЭСДО.....	32
Контрольные вопросы.....	39
<i>Работа № 2. Исследование оптических свойств поверхности твердых веществ методом электронной спектроскопии диффузного отражен.....</i>	
40	
2. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.....	42
2.1. Элементы теории молекулярной фотолюминесценции.....	43
2.2. Спектральные характеристики фотолюминесценции.....	46
2.3. Выход люминесценции.....	48
2.4. Аппаратура методов люминесцентного анализа.....	49
2.5. Применение методов люминесцентного анализа.....	52
Контрольные вопросы.....	56
<i>Работа № 3. Определение содержания нефтепродуктов в пробах вод методом флуориметрии.....</i>	
57	
3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.....	61
3.1. Теоретические основы рентгеноспектральных методов анализа.....	61
3.2. Закон Вульфа-Брэгга.....	66
3.3. Аппаратурное оформление рентгеноспектральных методов анализа.....	67
3.4. Физические основы рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) .....	71
3.4.1 Применение рентгенофлуоресцентной спектроскопии.....	73
3.5. Рентгеноструктурный анализ (РСТА).....	76
3.6. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	77
Контрольные вопросы.....	82

3.7. Практические работы по рентгенофлуоресцентному анализу.....	83
<i>Работа № 4.</i> Изучение влияния гранулометрического состава порошковых образцов почвы на результаты рентгенофлуоресцентного анализа.....	83
<i>Работа № 5.</i> Определение железа в питьевой воде методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	87
<b>4. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....</b>	<b>90</b>
4.1. Теоретические основы рефрактометрии.....	90
4.2. Рефрактометрия в химии растворов.....	92
4.3. Устройство и принцип работы рефрактометра.....	94
4.4. Применение рефрактометрии.....	96
Контрольные вопросы.....	100
<i>Работа № 6.</i> Определение показателя преломления жидких систем методом рефрактометрии.....	100
<b>5. ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ .....</b>	<b>105</b>
5.1. Простая и дифференциальная термогравиметрия.....	106
5.1.1. Простой термогравиметрический анализ (ТГ).....	106
5.1.2. Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ).....	108
5.2. Дифференциальный термометрический анализ (ДТА).....	109
5.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	112
5.4. Дериватографический анализ.....	115
5.5. ТМА – термомеханический метод (дилактометрия).....	119
Контрольные вопросы.....	120
5.6. Практические работы по термометрии.....	120
<i>Работа № 7.</i> Исследование твердых дисперсных веществ методом дифференциальной термогравиметрии.....	120
<i>Работа № 8.</i> Исследование тепловых эффектов твердых веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	122
<b>6. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ.....</b>	<b>125</b>
6.1. Поверхность твердого вещества.....	125
6.2. Кислотно-основные свойства поверхности.....	126
6.2.1. Кислотно-основные параметры поверхности твердофазных систем... ..	128
6.3. Локальная кислотность поверхности твердого тела.....	129
6.3.1. Кислотно-основная схема поверхности твердого тела.....	132
6.3.2. Распределение центров адсорбции по кислотной силе.....	134
6.4. Функция кислотности поверхности.....	136
6.5. Примеры практического применения индикаторного метода – РЦА....	138
Контрольные вопросы.....	148

<i>Работа № 9. Анализ кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ индикаторным методом.....</i>	<i>148</i>
7. МЕТОД КИНЕТИЧЕСКОЙ рН-МЕТРИИ.....	153
7.1. Теоретические основы метода кинетической рН-метрии.....	154
7.2. Выбор оптимальных условий исследования методом рН-метрии.....	159
7.3. Возможности и применение метода кинетической рН-метрии.....	161
Контрольные вопросы.....	171
<i>Работа № 10. Оценка влияния контролируемого параметра на интегральную кислотность поверхности твердого дисперсного материала методом кинетической рН-метрии.....</i>	<i>172</i>
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	173
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	176
Приложения А.....	176
Приложения В.....	183
Приложения С.....	188
Приложения D.....	190

**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 нанокompозитов. 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 автоматики.

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 техно-

логиях, 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 биодegradуемых 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  
Плотникова Людмила Валерьевна  
Глазачева Екатерина Николаевна  
Волкова Ксения Васильевна  
Успенская Майя Валерьевна

**Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа. Электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и ренгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА**

**Теория и практика  
Часть 2**

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