

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
И ПРИБОРЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Учебно-методическое пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2016**

УДК 543.4/.5(075.8)

**Физико-химические методы и приборы экоаналитических исследований:** Учеб.-метод. пособие / Р.Ф. Юльметова, И.В. Буряк, А.С. Волосова, М.Е. Алексеева, Ю.В. Шульгина. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 75 с.

Рассмотрены наиболее важные физико-химические методы анализа: оптические, электрохимические и хроматографические. Изложены основы теории методов, описано аппаратное оформление, приведены примеры практического использования, а также способы установления качественного и количественного состава вещества по аналитическому сигналу.

Предназначено для магистрантов направления 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии всех форм обучения.

**Рецензенты:** доктор техн. наук А.Г. Щербак (ЦНИИ «Электроприбор»); кандидат техн. наук, доц. кафедры технологии приборостроения А.Н. Сисюков

**Рекомендовано к печати Советом естественно-научного факультета, протокол № 2 от 27. 04.2016 г.**



**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.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016

© Юльметова Р.Ф., Буряк И.В. и др., 2016

## ВВЕДЕНИЕ

Цель преподавания курса «Методы и приборы контроля качества окружающей среды» состоит в обучении студентов современным методам и средствам контроля состояния окружающей природной среды и прогноза ее изменения. Кроме фундаментальных понятий в курсе должны содержаться сведения о современном приборном обеспечении процесса определения различных параметров окружающей среды: принципах работы измерительной аппаратуры, особенностях конструкции приборов, методики проведения экспериментов и обработки их результатов.

Данное учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой по методам и приборам контроля качества окружающей среды. Основная цель настоящего учебно-методического пособия – оказать студентам помощь в организации самостоятельной работы, контроля усвоения материала, подготовки к выполнению практических работ; сориентировать в основных понятиях и проблемах изучаемых курсов; сформировать умение применять полученные теоретические знания и практические навыки в решении прикладных задач своей будущей деятельности.

Теоретические основы физико-химических методов анализа (ФХМА), изложенные в учебно-методическом пособии, дают представление об общих методах и приемах анализа качества природных вод, почвы, воздуха. Достоинством ФХМА является экспрессность – быстрота выполнения анализа и получения результатов, что часто дает большой экономический эффект. Кроме того, многие приборы позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии, проводить контроль на протяжении всего технологического цикла.

В процессе освоения теоретических основ ФХМА студенты учатся правильно выбирать наиболее подходящие методы анализа загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, интерпретировать полученные результаты, составлять схему анализа, правильно выбирать и применять методы контроля состава природных вод, почв и т. д.; овладевают навыками количественного определения нормируемых показателей в объектах окружающей среды, математической обработки результатов анализа и оценки безопасности природных объектов.

# 1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## 1.1. Молекулярно-абсорбционная спектрометрия

В основе оптических методов анализа лежит явление поглощения света атомами или молекулами. Если свет поглощают молекулы вещества, то метод называется молекулярной абсорбционной спектрометрией. Количественной мерой способности поглощать свет служит оптическая плотность  $A$ , величина которой является аналитическим сигналом в данном методе:

$$A = \lg (I_0/I),$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через раствор.

Количественное определение анализируемых веществ в молекулярной спектрометрии проводится с использованием основного закона светопоглощения. Если на слой раствора толщиной  $l$  падает световой поток с интенсивностью  $I_0$  и в результате поглощения света веществом интенсивность прошедшего светового потока  $I$  уменьшается, то по закону Бугера–Ламберта–Бера

$$A = \varepsilon l C,$$

где  $A$  – оптическая плотность (или светопоглощение);  $\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения;  $C$  – молярная концентрация вещества в растворе.

Молекулы веществ способны поглощать свет различных спектральных областей: ультрафиолетовой (УФ) – 200–400 нм; видимой – 400–800 нм и инфракрасной (ИК) – 800–50000 нм. Наиболее широкое распространение получил метод, основанный на изучении поглощения в видимой области спектра в интервале длин волн от 400 до 750 нм – фотометрия, а также метод, основанный на поглощении излучения в различных частях инфракрасной области электромагнитного спектра – ИК-спектрометрия. В основном в молекулярно-абсорбционной спектрометрии исследуют аналитические сигналы в области от 200 до 800 нм, вызванные электронными переходами внешних валентных электронов, а также поглощение излучения в ИК- и микроволновой областях, связанное с изменением вращения и колебания молекул.

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

а) **фотоколориметрический метод** – основан на поглощении полихроматического излучения, т. е. пучка лучей с близкими длинами волны в видимой области спектра. В видимой области спектра свет поглощают только окрашенные растворы, поэтому фотоколориметрию используют в основном для анализа окрашенных растворов. Если анализируемое вещество не имеет интенсивной окраски, его предварительно переводят в окрашенное соединение – проводят фотометрическую реакцию.

Фотоколориметрический анализ включает в себя три метода:

– *визуальную колориметрию* (основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом); визуальный способ фиксирования интенсивности окраски раствора в настоящее время практически полностью вытеснен фотоэлектрическим, однако простота визуального способа позволяет выполнять экспресс-анализ, а также проводить определения в полевых условиях;

– *фотоколориметрию* (основана на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, фотоэлектрическим способом с помощью фотоколориметров);

– *спектрофотометрию* (основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор, фотоэлектрическим способом);

б) **ИК-спектроскопия** – основана на поглощении света веществом в ИК-области.

### 1.1.1. Фотоколориметрия и спектрофотометрия

Фотометрические методы определения концентрации веществ в растворах основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Степень поглощения света фотометрируемым раствором измеряют с помощью фотоэлектроколориметров и спектрофотометров. Измерение оптической плотности производят по отношению к раствору сравнения. В качестве раствора сравнения чаще всего используют растворитель.

Независимо от области спектра приборы для измерения пропускания или поглощения света раствором состоят из следующих пяти основных узлов: источника излучения; монохроматора, устройства, которое позволяет выделить ограниченную область длин волн; кювет с исследуемым раствором и раствором сравнения (приборы комплектуются набором кювет с  $l = 10-0,1$  см); преобразователя, который превращает энергию излучения в электрический сигнал (фотоэлемент); индикатора сигнала (регистрирующее устройство).

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом.

*По способу монохроматизации лучевого потока:*

– приборы с призмным или решетчатым монохроматором, которые позволяют достигнуть высокой степени монохроматизации рабочего излучения, называемые спектрофотометрами;

– приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров, называемые фотоэлектроколориметрами.

*По способу измерения:*

– однолучевые с прямой схемой измерения;

– двухлучевые с компенсационной схемой измерения.

Фотоколориметрическое определение оптической плотности проводят с использованием специальных приборов – фотоколориметров. Монохроматорами в этих приборах чаще всего служат стеклянные светофильтры, которые позволяют выделять световой поток меньшей степени монохроматичности, чем при спектрофотометрических измерениях. Фотоколориметрическому анализу можно подвергать только окрашенные растворы. При выполнении данного анализа используют стеклянные кюветы. На рис. 1.1 показан наиболее часто используемый для анализа объектов окружающей среды фотоколориметр КФК-3.



Рис. 1.1. Фотоколориметр КФК-3

Спектрофотометры предназначены для измерения пропускания или оптической плотности в диапазоне 190–1100 нм. Источником УФ-излучения служат водородная или дейтериевая лампа. Данные источники излучают сплошной спектр в интервале 180–375 нм. В одинаковых рабочих условиях дейтериевая лампа дает излучение большей интенсивности, чем водородная. Для измерения оптической плотности или пропускания в УФ-области спектра требуются кюветы из кварцевого стекла, так как обычное стекло сильно поглощает это излучение. Источником видимого излучения служит лампа накаливания с вольфрамовой нитью, излучающая сплошной спектр в области 315–1100 нм. В спектрофотометрах в качестве устройства для выделения части излучения применяют монохроматоры двух типов: призму и дифракционную решетку, которые позволяют непрерывно менять длину волны и проводить измерения со светом высокой степени монохроматичности. Спектрофотометрические измерения проводят в видимой и УФ-областях спектрального диапазона. Для работы в УФ-области используют кварцевые кюветы, а для работы в видимой области – кюветы из пластмассы или стекла. На рис. 1.2 показан спектрофотометр PE 5400.



Рис. 1.2. Спектрофотометр PE 5400

Грани кювет, через которые проходит световой поток, называют рабочими гранями. На них указывается длина кюветы (мм) и наносится отметка уровня жидкости. При выполнении фотоколориметрического и спектрофотометрического анализа кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток. Также важное значение при выполнении фотоколориметрического и спектрофотометрического анализа имеет выбор оптимальной длины волны света  $\lambda$ . Оптимальной длиной волны света является та дли-

на  $\lambda_{\max}$ , при которой наблюдается максимальное светопоглощение  $A_{\max}$ . При этом величина коэффициента поглощения будет наибольшей, поэтому возможны определения при низких концентрациях. Это важно для соблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера. Для выбора длины волны или светофильтра следует использовать самый концентрированный из градуировочных растворов и раствор сравнения, который содержит все компоненты пробы, кроме определяемого. Выбирают две одинаковые кюветы: длиной 0,5 или 1,0 см. Одну кювету заполняют раствором сравнения, а другую – раствором определяемого компонента. С помощью спектрофотометра или фотокolorиметра измеряют оптическую плотность раствора при различных длинах волн, начиная с 350 нм и заканчивая 700 нм. Если в фотокolorиметре используются светофильтры, то необходимо последовательно измерить оптическую плотность раствора со всеми светофильтрами. Результаты записывают в табл. 1.1.

Таблица 1.1

#### Данные для выбора длины волны

Длина волны $\lambda$ , нм					
Оптическая плотность $A$					

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны (спектр поглощения или кривая поглощения). Для дальнейших измерений выбирают ту длину волны (и соответствующий светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

#### 1.1.2. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты),



при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр – график зависимости интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Дисперсионный ИК-спектрометр функционирует следующим образом. Излучение от полихроматического источника проходит через кювету с образцом, а затем попадает на монохроматор, в качестве которого выступает призма либо дифракционная решётка. Далее инфракрасное излучение, разложенное в спектр, проходит через узкую щель, позволяющую выбрать необходимый спектральный диапазон и направить его на детектор, где происходит определение его интенсивности. Проход по всему спектральному диапазону достигается за счёт поворота призмы или дифракционной решётки, при этом в щель поочерёдно попадает излучение с разными длинами волн, что позволяет записать спектр. Обычно дисперсионный прибор имеет двухлучевую оптическую схему. В нём регистрируется интенсивность не только пучка, проходящего через образец, но и пучка сравнения, который проходит через пустую кювету или кювету, заполненную чистым растворителем. Далее оба пучка поочерёдно попадают на монохроматор и детектор, где их интенсивности сравниваются. Конструкционно это достигается при помощи круглого зеркала, в котором часть секторов зеркальная, а часть пустая. Такое строение зеркала позволяет либо пропускать на детектор луч от образца, либо отражать на детектор луч сравнения, а за счёт вращения

зеркала эти фазы быстро чередуются. Частное от деления интенсивности пучка от образца на интенсивность пучка сравнения даёт искомую величину пропускания  $T$ .

### 1.1.3. Методы количественного определения веществ

Концентрация исследуемого вещества может быть определена методом фотоколориметрии в том случае, если в спектре поглощения раствора этого вещества имеются ясно выраженные полосы поглощения в УФ- и видимой областях спектра. В основе количественного определения лежит закон Бугера–Ламберта–Бера, который устанавливает прямопропорциональную зависимость между оптической плотностью и концентрацией вещества в исследуемом растворе. С помощью фотометрии можно проводить анализ как индивидуальных веществ, так и их смесей.

#### *Метод градуировочного графика*

Записывают спектр поглощения раствора вещества и находят длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентрации соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. Строят градуировочный график в координатах  $A-C$ . В случае подчинения закону Бугера–Ламберта–Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $A_x$  и по графику находят концентрацию  $C_x$  вещества в растворе.

Более точные результаты получают при построении графика методом наименьших квадратов. При построении градуировочного графика различают три варианта:

- график для стандартных растворов, не содержащих посторонние вещества, построенный при оптимальных условиях;
- график, построенный в присутствии отдельных посторонних компонентов;
- график, построенный по стандартным растворам, содержащим все компоненты анализируемых объектов.

### ***Метод стандартного раствора (метод сравнения)***

В этом методе сравнивают поглощение исследуемого раствора и стандартного  $A_{ст}$  с известной концентрацией. Расчет концентрации  $C_x$  проводят по формуле, исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$C_x = (A_x C_{ст}) / A_{ст}.$$

Измерения проводят с несколькими стандартными растворами, близкими по концентрации к исследуемому, и усредняют  $C_x$ . Этот способ требует строгого подчинения поглощения закону Бугера–Ламберта–Бера.

### ***Метод добавок***

В этом методе сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$ , объем которого равен  $V_x$ , далее добавляют в раствор небольшой объем  $V_0$  раствора того же вещества с известной концентрацией  $C_0$  и находят оптическую плотность  $A_{x+g}$  после добавки. При условии подчинения закону Бугера–Ламберта–Бера величину  $C_x$  рассчитывают из следующих уравнений:

$$A_x / A_{x+g} = C_x / (C_x + C_g); \quad C_g = C_0 V_0 / (V_g + V_0);$$

$$C_x = C_0 V_0 / \left[ \frac{A_{x+g}}{A_x} (V_x + V_0) \right] - V_x \quad .$$

Метод добавок обычно применяют для устранения мешающего действия примесей, а также в ряде случаев для оценки правильности методики определений. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого раствора и раствора с добавкой, поэтому его целесообразно применять для определения небольших количеств различных соединений в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

## *Метод дифференциальной фотометрии*

Дифференциальный метод применяют для повышения воспроизводимости результатов анализа при определении больших количеств веществ, когда нарушается основной закон светопоглощения или когда значения оптической плотности выходят за пределы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора может привести к увеличению погрешности определения. Сущность метода состоит в том, что оптическую плотность исследуемого и стандартных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением, а по отношению к раствору определяемого вещества с концентрацией  $C_0$ , близкой к концентрации исследуемого раствора. Полученное значение оптической плотности называют относительной оптической плотностью:

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon l (C_x - C_0),$$

где  $A_{\text{отн}}$  – относительная оптическая плотность;  $A_x$  – оптическая плотность исследуемого раствора;  $A_0$  – оптическая плотность раствора сравнения;  $C_x$  – концентрация вещества в анализируемом растворе, моль/л;  $C_0$  – концентрация вещества в растворе сравнения, моль/л;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $A \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

С помощью дифференциальной фотометрии анализируют концентрированные растворы, у которых оптическая плотность больше 1. Так, например, при измерении оптической плотности по отношению к растворителю получили  $A = 1,3$ . Измерение такого значения оптической плотности недостаточно точно. Если мы в качестве раствора сравнения возьмем раствор анализируемого вещества с  $A_0 = 0,8$ , то получим  $A_{\text{отн}} = 0,5$ , что соответствует оптимальным условиям измерения. Метод дифференциальной фотометрии является наиболее точным методом. Рассчитать концентрацию вещества в методе дифференциальной фотометрии можно с использованием градуировочного графика или методом стандарта.

### 1.1.4. Фотометрическое титрование

Для количественного фотометрического анализа используются прямые и косвенные приемы установления концентрации. В прямой фотометрии применяют методы градуировочного графика, стандар-

тов и добавок. Данные приемы определения неизвестной концентрации могут быть использованы при линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации вещества в растворе.

Косвенный метод называют фотометрическим титрованием. При этом измеряют величину оптической плотности раствора, которая меняется в ходе титрования. Так как в спектрофотометрии применяется свет высокой степени монохроматичности, то для количественного анализа можно использовать расчетный метод, выразив концентрацию из закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$C = A / (\epsilon l).$$

При этом необходимо знать величину молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$ .

## **1.2. Молекулярно-люминесцентная спектрометрия**

Люминесценцией называют свечение атомов, ионов, молекул и других более сложных частиц вещества, которое возникает в результате перехода в них электронов при возвращении из возбужденного состояния в нормальное. Чтобы вещество начало люминесцировать, к нему необходимо извне подвести определенное количество энергии. Частицы вещества, поглощая энергию, переходят в возбужденное состояние, пребывая в нем некоторое время. Затем они возвращаются в состояние покоя, отдавая при этом часть энергии возбуждения в виде квантов люминесценции. С помощью люминесцентного анализа (ЛА) можно обнаружить в исследуемом образце присутствие вещества в концентрации 10–11 г/г. Качественный и количественный ЛА используют для определения некоторых витаминов в пищевых продуктах, содержания белков и жиров в молоке, исследования свежести мяса и рыбы, диагностики порчи овощей, плодов и обнаружения в продуктах питания консервантов, лекарственных препаратов, канцерогенных веществ, пестицидов. Свечение, возникающее под действием световых лучей оптического диапазона ультрафиолетовых (УФ) и видимых частот, носит название фотолюминесценции, которая в зависимости от вида возбужденного уровня и времени пребывания в нем подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция – это вид собственного

свечения вещества, которое продолжается только при облучении. Если источник возбуждения устранить, то свечение прекращается мгновенно или спустя не более 0,001 с. Фосфоресценцией называют собственное свечение вещества, которое продолжается после отключения возбуждающего света. Метод флуориметрии применяют для чувствительного определения очень малых количеств элементов при анализе органических веществ, при определении малых количеств витаминов, гормонов, антибиотиков, канцерогенных соединений и др. Основным преимуществом флуориметрии по сравнению с другими абсорбционными методами является высокая селективность, так как флуоресценцией обладает значительно меньшее число веществ (прежде всего ароматические соединения и порфирины). Ряд соединений можно перевести во флуоресцирующие, введя в молекулу флуоресцирующую группу, т. е. флуорофор (люминофор).

### **1.3. Атомная спектроскопия**

В атомной спектроскопии вещества исследуют, переводя их в состояние атомного пара – атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) или газообразное состояние – атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС).

В атомно-абсорбционной спектроскопии для возбуждения атомов используют тепловую энергию. Распыляя образец в пламени, соединения переводят в атомный пар (атомизация). Большинство атомов, возбуждаясь, переходят на более высокий энергетический уровень. При обратном переходе осуществляется выделение энергии. В процессе облучения атомов исследуемого элемента, находящихся в состоянии пара, линейчатым излучением того же самого элемента в возбужденном состоянии происходит резонансное поглощение. Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности линейчатого излучения. Измеряемое поглощение является мерой концентрации свободных атомов образца.

В атомно-эмиссионной спектроскопии возбуждения происходят при помощи электрических зарядов. При этом создаются высокие температуры, благодаря которым большинство атомов переходят в возбужденное состояние. Поглощение энергии этими атомами невозможно, поэтому происходит эмиссия (испускание) фотонов возбужденных атомов.

Определение элементов в большинстве случаев (металлов – в атомной спектроскопии) проводят чувствительным селективным методом при длине волны, характерной для каждого элемента.

Пределы обнаружения элементов методом атомной спектроскопии достигают 10–12...10–14 г.

Метод атомной спектроскопии находит широкое применение в химии, биохимии, экологии и др., а также в анализе различных видов сырья и пищевых продуктов. Метод позволяет определить около 70 различных элементов; используется для одновременного определения большого числа элементов; для серийного анализа, благодаря высокой чувствительности и скорости.

#### **1.4. Спектроскопия магнитного резонанса Масс-спектроскопия**

Применение радио- и микроволновой областей электромагнитного спектра в аналитической химии и физико-химических исследованиях основывается на явлениях ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучает магнитный резонанс, возникающий в результате взаимодействия магнитного момента ядра с внешним магнитным полем. С помощью метода ЯМР можно исследовать ядра с собственным моментом количества движения (спин ядра) и связанным с ним магнитным моментом ядра.

Вещество, исследуемое методом ЯМР, помещают одновременно в два магнитных поля – одно постоянное, а другое радиочастотное. Измерение осуществляют на ЯМР-спектрометре, основными составляющими элементами которого являются: электромагнит (в простых приборах используют постоянный магнит); генератор радиочастотного излучения; датчик, в который помещают пробирку с образцом; электронный усилитель и интегратор; самописец.

Методы ЯМР значительно производительнее по сравнению с базовыми методами анализа и во многих случаях отличаются меньшей погрешностью определения, вместе с тем они требуют использования специально подготовленных образцов сравнения и иногда взвешивания пробы. Данные методы используют в основном для оценки состояния и свойств воды и жира в сырье и готовой продукции.

Масс-спектрометрия занимает особое положение среди спектроскопических методов. В строгом смысле слова этот метод не является спектрометрическим, так как вещество при анализе не подвергается воздействию электромагнитного излучения. Этот метод получил свое название из-за формального сходства и графического изображения масс-спектров со спектрами спектроскопических методов. Масс-спектроскопия основана на изучении тока от фрагментов ионов, полученных из нейтральных молекул вещества путем воздействия на них пучка электронов.

Метод масс-спектрометрии применяют в научно-исследовательской практике для идентификации соединений и установления строения неизвестных веществ, точного определения молекулярной массы, определения элементного состава, анализа следовых количеств биологически активных соединений, определения аминокислотной последовательности пептидов, анализа многокомпонентных смесей и т. п.

## **1.5. Рефрактометрия и поляриметрия**

Рефрактометрический и поляриметрический оптические методы широко используют в практике анализа пищевых продуктов.

При прохождении через поверхность раздела двух сред световой луч отклоняется от первоначального направления, т. е. преломляется. Величина угла отклонения зависит от концентрации и температуры среды. Углы падения и преломления связаны соотношением, которое называется показателем преломления. Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления. Некоторые вещества обладают оптической активностью. Они способны вращать плоскость поляризованного луча. Метод поляриметрии основан на определении угла вращения поляризованного луча.

### **1.5.1. Рефрактометрия**

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред. Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис. 1.3).



Показатель преломления  $n$  среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения  $\alpha$  к синусу угла преломления  $\beta$  светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света  $v$  в средах 1 и 2:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta = v_1/v_2.$$

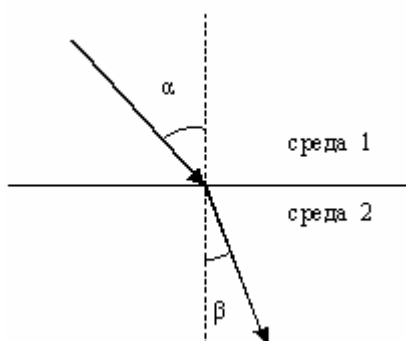


Рис. 1.3. Преломление светового луча на границе раздела сред

На величину показателя преломления влияют природа вещества, длина волны света, температура и концентрация (для растворов). При прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$n_p = n_0 + F \omega,$$

где  $n_p$  – показатель преломления раствора;  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $F$  – аналитический рефрактометрический фактор;  $\omega$  – массовая доля вещества в растворе, %.

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе. В количественном анализе используют зависимость показателя преломления от концентрации вещества в растворе. Наилучшие результаты с использованием этой зависимости получают при анализе двухкомпонентных систем. Для более сложных объектов анализа используют различные эмпирические уравнения.

Метод рефрактометрии основан на определении показателя преломления (рефракции). Показатель преломления зависит от температуры и концентрации раствора, а также от длины волны проходящего света. Так как показатель преломления зависит от такого фактора, как температура, рефрактометрические измерения принято выполнять при температуре 20 °С. При отклонении температуры от 20 °С вводят соответствующие температурные поправки.

Для измерения показателя преломления жидких веществ и растворов применяют приборы, называемые рефрактометрами (рис. 1.4). Большинство рефрактометров устроено так, что исследуемое вещество помещается между двумя призмами (двумя половинами призмы). Свет, пропущенный через призму, преломляясь или отражаясь от границы раздела сред (призма–вещество), освещает только часть шкалы, образуя достаточно резкую границу света и тени. Положение этой границы на шкале зависит от угла полного внутреннего отражения исследуемого вещества. На шкале приведены показатели преломления, соответствующие различным значениям угла полного внутреннего отражения.



Рис. 1.4. Настольный рефрактометр

Для определения составных частей сырья и готовой продукции используют различные рефрактометры: ИРФ-454, ИРФ-464 и др.

Все измерения проводят в белом свете. Показатель преломления прозрачных сред определяют в проходящем свете, а полупрозрачных – в отраженном. Основные операции в рефрактометрическом методе анализа связаны с подготовкой рефрактометра к работе. Рефрактометр устанавливают на рабочем месте. Открывают заслонку верхней

(осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют, чтобы на призмах рефрактометра отсутствовали пылинки и возможные загрязнения. Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить ее по поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой или ватой. Не следует интенсивно протирать призмы, чтобы не поцарапать их поверхность. Достаточно аккуратно промокнуть.

Для измерения показателя преломления следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель анализируемой жидкости и аккуратно распределить их по поверхности. Опустить верхнюю призму и прижать специальным зажимом. Осветительное окошко на левой стенке рефрактометра открывают. Наблюдая в окуляр рефрактометра, поворачивают зеркало осветительного окошка таким образом, чтобы добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 1.5). Вращением окуляра необходимо добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вследствие рассеивания света граница светотени может быть радужной или расплывчатой. Вращая верхний маховик, необходимо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет видна наиболее четко.

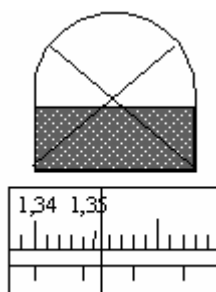


Рис. 1.5. Схема поля зрения в рефрактометре

Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием. По совпадению вертикального штриха с одним из делений шкалы рефрактометра определяют показатель преломления  $n$  исследуемой жидкости.

### 1.5.2. Поляриметрия

Атомы молекул некоторых веществ способны поляризоваться, т. е. приобретать дипольный момент в электрическом поле. Поляризация атомов обусловлена смещением в молекуле атомов разных типов, что связано с несимметричным распределением в молекуле электронной плотности – асимметрические атомы. Вещества, содержащие такие атомы, обладают оптической активностью. Они способны вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через исследуемое вещество света. Метод исследования веществ, основанный на измерении величины угла вращения плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества, называется поляриметрией. Величина такого вращения в растворах зависит от их концентрации, поэтому поляриметрию широко применяют для измерения концентрации оптически активных веществ, например сахаров.

Вещества, обладающие свойством изменять направление колебаний при прохождении через них поляризованного света, называются оптически анизотропными, или оптически активными.

Оптическая активность веществ обусловлена особенностями строения кристаллической решетки (в этом случае вещества проявляют оптическую активность только в твердом кристаллическом состоянии) или особенностями строения молекул (оптическая активность таких веществ проявляется только в растворах). К веществам последней группы относятся главным образом такие органические вещества, как сахароза, фруктоза, глюкоза, винная кислота. Поляриметрический метод разработан для количественного определения веществ именно этой группы.

Оптическая активность вещества характеризуется удельным вращением, под которым понимается угол, на который повернется плоскость поляризации при прохождении поляризованного луча

через раствор, в 1 мл которого содержится 1 г растворенного вещества, при толщине слоя раствора (длине поляризационной трубки) 1 дм.

Под плоскостью поляризации понимается плоскость, проходящая через поляризованный луч перпендикулярно направлению его колебаний.

Удельное вращение зависит не только от природы вещества, но и от температуры, длины поляризованного света и растворителя, поэтому его принято относить к температуре 20 °С и желтой линии натрия и обозначать  $[\sigma]_d^{20}$  с указанием растворителя.

Угол вращения плоскости поляризации  $[\alpha]$  определяют по формуле

$$\alpha = [\sigma] \frac{l c}{100},$$

где  $l$  – длина трубки, дм;  $c$  – концентрация вещества, г/100 мл;  $\sigma$  – удельное вращение, град.

Пользуясь формулой, вычисляем количество вещества в граммах, содержащегося в 100 мл раствора, т. е. концентрацию  $c$ :

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{l [\sigma]}.$$

Исследования методом полярометрии осуществляют с помощью прибора поляриметра или его разновидностью сахариметра, с помощью которого можно определять содержание сахарозы в растворе неизвестной концентрации без предварительного взятия навески.

## 1.6. Турбидиметрия и нефелометрия

В основе нефелометрии и турбидиметрии лежат оптические явления, которые возникают при прохождении светового потока через суспензию. Суспензия (взвесь) образуется при равномерном распределении мельчайших частиц нерастворимых веществ в каком-либо растворителе по всему объему. В названных методах анализа определяемый компонент сначала переводят в малорастворимое соединение, затем измеряют интенсивность света  $I_p$ , рассеянного

суспензией (нефелометрия), или интенсивность света, прошедшего через нее  $I_t$  (турбидиметрия). С помощью методов нефелометрии и турбидиметрии можно определить малые концентрации анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) и катионов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.), которые образуют белые или бесцветные осадки. Окрашенные нерастворимые вещества не подходят для турбидиметрического и нефелометрического анализа из-за возможного частичного поглощения светового потока.

Явление рассеивания света, на котором основан нефелометрический анализ, подчиняется закону Рэлея. Для аналитических целей уравнение Рэлея приводят к простой линейной зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации:

$$I_p = k C,$$

где  $k$  объединяет все постоянные величины, входящие в закон Рэлея.

В турбидиметрии аналитическим сигналом служит не сама интенсивность прошедшего через суспензию света  $I_t$ , а кажущаяся оптическая плотность  $A_{\text{каж}}$ :

$$A_{\text{каж}} = \lg (I_0 / I_t).$$

При проведении измерений на одном и том же приборе, с одним и тем же светофильтром и при условиях, обеспечивающих одинаковые размеры частиц, зависимость кажущейся оптической плотности от концентрации имеет вид

$$A_{\text{каж}} = k l C,$$

где  $k$  – молярный коэффициент мутности;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Для определения неизвестной концентрации в турбидиметрии и нефелометрии чаще всего используют метод градуировочного графика. Применяются также косвенные методы – нефелометрическое и турбидиметрическое титрование. Для титрования используют реакции осаждения, а все расчеты проводят по закону эквивалентов. Для нахождения объема титранта в конечной точке титрования  $V_{\text{к.т.т}}$  строят линейные кривые титрования (рис. 1.6).

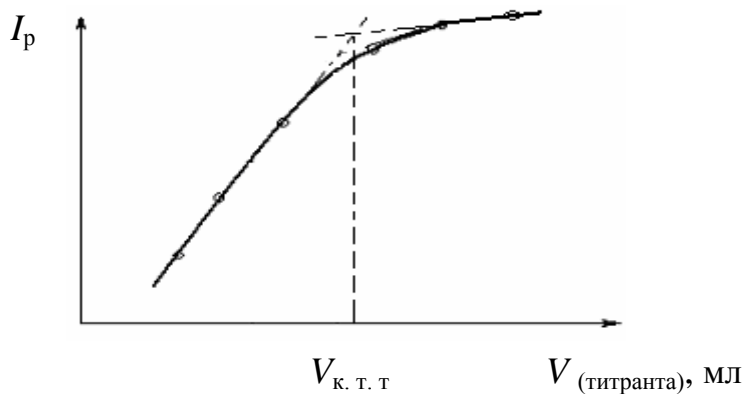


Рис. 1.6. Общий вид кривой нефелометрического титрования

Для получения хороших результатов анализа в турбидиметрии и нефелометрии важным является приготовление устойчивых суспензий с одинаковыми размерами частиц. При этом частицы нерастворимого вещества обязательно должны находиться во взвешенном состоянии, а не в виде осадка. Суспензии с одинаковыми размерами частиц могут быть получены при соблюдении одинаковых условий их приготовления. Следует также обеспечить одинаковые условия измерений. Для получения надежных экспериментальных результатов необходимо придерживаться следующих правил: смешение реагентов нужно проводить в одинаковой последовательности и с одинаковой скоростью; концентрации всех вспомогательных реагентов должны быть постоянными; температура должна быть постоянной; для повышения устойчивости суспензий следует добавлять стабилизаторы (агар, желатин и т. п.); время выдержки приготовленных суспензий от момента смешения реагентов до момента измерения должно быть одинаковым.

При проведении турбидиметрического и нефелометрического титрования важным является хорошее перемешивание анализируемого раствора. Для прямых турбидиметрических измерений обычно используют те же приборы, что и для фотометрического анализа.

## 1.7. Применение оптических методов в анализе объектов окружающей среды

Оптические методы анализа широко используются в анализе объектов окружающей среды, а именно: питьевой воды, поверхностных вод, вод рыбо-хозяйственного назначения, сточных вод и т. д.

В табл. 1.2 приведены некоторые методы анализа природных объектов и их метрологические характеристики.

Таблица 1.2

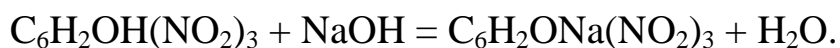
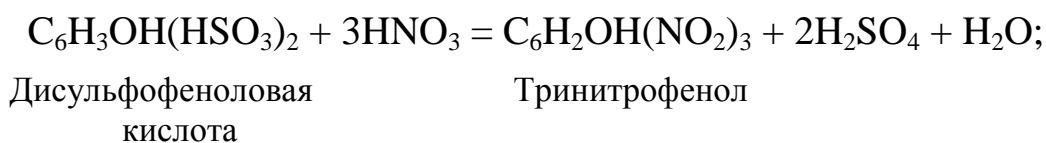
Определяемый компонент	ПДК, мг/д	Нормы погрешности по ГОСТ 27384-87		Метод КХА	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>
		Диапазон, мг/дм <sup>3</sup>	Значение, %		
Железо (общее)	0,1/0,3	0,01–1,0 Св. 1,0–5,0 Св. 5,0	20,0 15,0 5,0	Фотометрический	0,05–1,0 0,1–1,0 Св. 1,0–5,0 Св. 5,0–10,0
Фосфаты	0,2 (по Р) 0,61 (по PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0,0025–0,05 0,05–0,5 Св. 0,5	20,0 15,0 10,0	Фотометрический	0,010–0,200 (по Р) От 0,05–0,5 Св. 0,5–1,0 (по PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
Азот аммонийный	0,5/2,0 (по N)	0,005–0,1 Св. 0,1–0,5 Св. 0,5	50,0 25,0 10,0	Фотометрический с реактивом Несслера	0,3–2,0 Св. 2,0–4,0 (по N) 0,005–1,00 1,00–4,00
Нитриты	0,02 (по N)	0,005–0,05 Св. 0,05	50,0 25,0	Фотометрический с реактивом Грисса	0,01–0,3 (по N)
Нитраты	9,1 (по N)	0,01–0,1 Св. 0,1–3,0 Св. 3,0	25,0 20,0 15,0	Фотометрический Фотометрический с салициловой кислотой	0,010–0,080 0,080–0,300 0,1–3,00 Св. 3,00–10,0
Фенолы	0,001	0,001–0,005 Св. 0,005–0,02 Св. 0,02	50,0 25,0 10,0	Фотометрический	2,0–22,0 22,0–30,0 мкг/дм <sup>3</sup>
Нефтепродукты	0,05/0,1	0,01–0,9 Св. 0,9	50,0 25,0	ИК-Фотометрический	0,04–0,08 Св. 0,08–2,0



Окончание табл. 1.2

Определяемый компонент	ПДК, мг/д	Нормы погрешности по ГОСТ 27384-87		Метод КХА	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>
		Диапазон, мг/дм <sup>3</sup>	Значение, %		
Хром (VI)	0,02/0,05	0,0005–0,005 Св. 0,005–0,1 Св. 0,1	-65,0 +100,0 50,0 25,0	Фотометрический	20,0–90,0 Св. 90,0– 150,0 мкг/дм <sup>3</sup>
Кремний	10,0	0,01–0,3 0,3–1,0 Св. 1,0	50,0 25,0 15,0	Фотометрический	0,1–2,0
Марганец	0,01/0,1	0,0005–0,05 Св. 0,05	50,0 25,0	Фотометрический с формальдо- ксимом	0,05–0,2 Св. 0,20–1,50
Формальдегид	0,1/0,05	0,03–1,0 Св. 1,0	25,0 20,0	Фотометрический с ацетилацетоном	0,025–0,250
Алюминий	0,04/0,5	Не нормированы		Фотометрический с сульфохромом Фотометрический с алюминоном	5,0–50,0 мкг/дм <sup>3</sup> 0,04–0,56 мг/дм <sup>3</sup>
Никель	0,01/0,1	0,0005–0,05 Св. 0,05–0,5 Св. 0,5	50,0 25,0 10,0	Фотометрический с диметилглио- ксимом	0,005–0,05 0,05–0,200
А-СПАВ	0,1/0,5	0,01–0,1 Св. 0,1–1,0 Св. 1,0	-65,0; +100,0 50,0 25,0	Фотометрический	0,01–0,050 Св. 0,050– 0,400
Метанол	0,1/3,0	0,1–2,0 Св. 2,0	25,0 20,0	Фотометрический с хромотроповой кислотой	0,1–1,50
Цветность		От 1,0 <sup>0</sup> –10,0 <sup>0</sup> Св. 10,0 <sup>0</sup>	50,0 10,0	Фотометрический	
Мутность		От 0,1–10,0	10,0	Фотометрический	

Фотометрический анализ находит широкое применение также при установлении содержания макро- и микроэлементов в почве. Среди возможных разновидностей фотометрического анализа наибольшее использование в почвоведении находит фотоколориметрия. Этим методом определяют содержание азота, фосфора, железа, меди, марганца, цинка, алюминия, серы и других элементов. В большинстве используемых методик определение этих элементов проводят после фотометрических реакций, в результате которых анализируемые вещества переводят в интенсивно окрашенные соединения. Макро- и микроэлементы в почве присутствуют в виде различных соединений. Например, азот находится в виде нитратов, нитритов, аммонийных солей, входит в состав органических азотсодержащих соединений. Железо встречается в виде соединений Fe (II) и Fe (III), марганец – в виде соединений двух-, трех- и четырехвалентного марганца и т. д. Для целей практического растениеводства и лесоводства важно знать как общее содержание элементов в почве, так и содержание различных форм элементов. Соотношение между различными формами элементов позволяет судить о процессах формирования почвы, оценивать ее пригодность для обеспечения минерального питания растений. Эту задачу успешно позволяет решить фотоколориметрический метод анализа. В настоящее время разработаны фотометрические методики, которые позволяют определять общее содержание элементов и содержание каждой из возможных форм. Например, содержание нитратного азота в почве определяют, используя фотометрирование желтого раствора натриевой соли тринитрофенола, которая образуется при реакции нитрата с дисульфифеноловой кислотой в щелочной среде:



Азот аммонийных солей в почве определяют фотометрически по образованию желтого йодида димеркураммония, который образуется при действии реактива Несслера на соли аммония в щелочной среде:



Реактив Несслера

Йодид  
димеркураммония

Определению аммонийного азота с использованием реактива Несслера не мешает наличие в почвенных вытяжках нитратов. Фотометрический анализ позволяет определить соединения двух- и трехвалентного железа при их совместном присутствии в почве. Эти данные используют для характеристики окислительно-восстановительных процессов в почве, а также для контроля наличия свободного кислорода. Сущность анализа заключается в том, что соли Fe (II) образуют с органическим основанием – дипиридиллом – комплекс красного цвета. Соединения Fe (III) такого комплекса не образуют, поэтому не мешают определению Fe (II). Сульфосалициловая кислота, наоборот, в кислой среде образует окрашенный комплекс только с соединениями Fe (III).

Метод ИК-спектроскопии используют для идентификации органических гуминовых и фульвокислот, выделяемых из почв различных типов. Большое число определяемых макро- и микроэлементов делает фотометрический метод анализа незаменимым при физиолого-биохимических исследованиях, особенно для определения в растительных тканях различных химических элементов: калия, фосфора, кальция, серы, цинка, меди, железа, молибдена, бора и марганца.

Методами турбидиметрии и нефелометрии можно определять концентрации ионов, которые не образуют окрашенные продукты реакций. Поэтому эти оптические методы анализа хорошо дополняют фотоколориметрический метод при определении различных катионов и анионов в почвах, образцах растительных тканей и водах из природных источников. Важны турбидиметрический и нефелометрический анализ сульфатов  $\text{SO}_4^{2-}$  и хлоридов  $\text{Cl}^-$  в указанных объектах.

Рефрактометрическое определение концентрации растворов является достаточно точным и экспрессным анализом. Хорошие результаты количественных определений в рефрактометрии могут быть получены только при высоких концентрациях анализируемого вещества – 1 % и более. Низкая селективность накладывает определенные ограничения в применении данного метода анализа. Тем не менее простота оборудования и методик анализа позволяют

использовать рефрактометрию при установлении содержания сахаров в соке растений и меде, определении различных спиртов и жиров в сырье растительного и животного происхождения, анализе продуктов канифольно-скипидарного производства и удобрений. Кроме того, метод рефрактометрии используется при определении влажности семян растений и древесины.

### **Контрольные вопросы по теме «Оптические методы анализа»**

1. Основные законы светопоглощения: закон Бугера–Ламберта–Бера и закон аддитивности.
2. Условия выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера и причины отклонения от него.
3. Классификация методов молекулярной абсорбционной спектроскопии.
4. Спектрофотометрия и фотоколориметрия: особенности и аналитические возможности методов.
5. Спектральные приборы: устройство и принцип работы.
6. Условия и этапы фотометрических измерений.
7. Приемы установления неизвестной концентрации в спектрофотометрии и фотоколориметрии.
8. Основные узлы фотоэлектроколориметра.
9. Какие вещества можно анализировать методом фотоколориметрии? Что такое фотометрические реакции?
10. Основные узлы спектрофотометра. Какие монохроматоры используют в спектрофотометрах?
11. Аналитические возможности метода спектрофотометрии.
12. Какие приемы определения неизвестной концентрации можно использовать в спектрофотометрии?
13. Применение для окружающей среды методов фотометрического анализа.
14. Физический смысл метода инфракрасной спектроскопии.
15. Что такое инфракрасный спектр? Базы инфракрасных спектров.
16. Принцип работы дисперсионного ИК-спектрометра.
17. Применение для окружающей среды метода ИК-спектроскопии.

18. Классификация методов количественного определения веществ.
19. Методы количественного определения веществ. Метод градуировочного графика. Виды градуировочных графиков.
20. Методы количественного определения веществ. Метод стандартного раствора (метод сравнения).
21. Методы количественного определения веществ. Метод добавок.
22. Методы количественного определения веществ. Метод дифференциальной фотометрии.
23. Оптическая плотность.
24. Фотометрическое титрование. Методы прямой фотометрии.
25. Фотометрическое титрование. Косвенные методы фотометрии.
26. Понятие люминесценции.
27. Основные преимущества флуориметрии.
28. Атомная спектрометрия. Физический смысл атомной спектрометрии и применение метода.
29. Атомно-абсорбционная спектроскопия.
30. Атомно-эмиссионная спектроскопия.
31. Спектроскопия магнитного резонанса. Физический смысл и преимущества метода.
32. Применение метода масс-спектропии.
33. Молекулярно-люминесцентная спектрометрия. Атомная спектрометрия. Сущность методов.
34. Теоретические основы методов турбидиметрии и нефелометрии. Явления, возникающие при прохождении света через суспензии.
35. Основной закон светорассеяния (закон Рэлея). Уравнения связи, используемые в турбидиметрии и нефелометрии.
36. Аналитические возможности турбидиметрии и нефелометрии.
37. Условия проведения турбидиметрических и нефелометрических измерений. Факторы, влияющие на устойчивость суспензий.
38. Сущность нефелометрического и турбидиметрического титрования. Вид кривых титрования.

39. Сущность нефелометрического титрования. Какие вещества можно определять данным методом? Какие условия надо соблюдать для приготовления устойчивых суспензий и получения надежных результатов измерений?

40. Что такое кажущаяся оптическая плотность?

41. Каким образом кажущаяся оптическая плотность связана с концентрацией определяемого вещества?

42. Применение для окружающей среды методов турбидиметрии и нефелометрии.

43. Сущность рефрактометрического анализа. Закон преломления.

44. Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Условия рефрактометрических измерений.

45. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.

46. Использование рефрактометрии в анализе объектов окружающей среды.

47. Качественный и количественный рефрактометрический анализ.

48. На чем основан качественный и количественный рефрактометрический анализ?

49. Назовите основные достоинства и недостатки метода рефрактометрии.

## **1.8. Эмиссионная фотометрия пламени**

Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами при введении какого-либо вещества в пламя горелки. Анализируемый раствор в виде аэрозоля распыляется в пламя горелки (рис. 1.7). Растворитель и соли определяемых металлов испаряются. Под воздействием тепловой энергии пламени молекулы вещества распадаются на свободные атомы. Атомы металлов поглощают дополнительную энергию и переходят в возбужденное состояние.

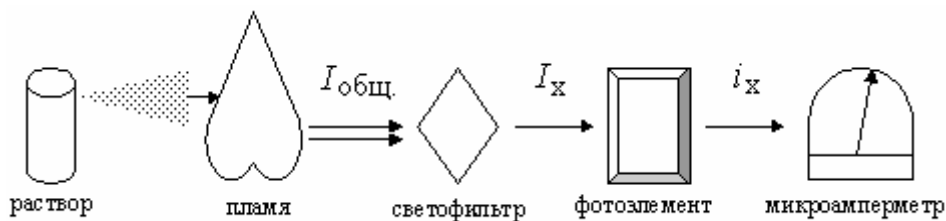


Рис. 1.7. Принципиальная схема получения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени

Возбужденное состояние атомов нестабильно. Поэтому атомы самопроизвольно возвращаются в основное состояние. При этом переходе атомы излучают избыточную энергию в виде квантов света с определенными длинами волн, характерными для данного элемента. С помощью светофильтра из всего спектра испускания (эмиссионного спектра) выделяется характерная для определяемого элемента аналитическая линия. Выделенное излучение попадает на фотоэлемент, который преобразует излучение в электрический сигнал – фототок. Величина фототока измеряется с помощью микроамперметра. Таким образом, в фотометрии пламени аналитическим сигналом служит интенсивность излучения возбужденных атомов, о величине которой судят по силе фототока. Температура пламени достаточна для атомизации большинства элементов, но ее не хватает для возбуждения многих из них. Поэтому метод эмиссионной фотометрии пламени применяют в основном для наиболее легко возбудимых элементов – щелочных и щелочно-земельных металлов. В определенном диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна количеству вещества, введенного в пламя, т. е. интенсивность излучения пропорциональна содержанию определяемого элемента в пробе. При малых концентрациях зависимость интенсивности излучения  $I$  от концентрации анализируемого вещества в растворе  $C$  выражается уравнением

$$I = aC,$$

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

На основании этой зависимости определение можно проводить методом градуировочного графика, методами стандартов и добавок. Метод добавок имеет ряд преимуществ для анализа сложных объектов, особенно природного происхождения, так как этот прием установления концентрации позволяет устранить влияние посторонних катионов и анионов пробы.

В качестве источника энергии для атомизации вещества и возбуждения атомов используется тепловая энергия пламени. Рабочая температура пламени колеблется в интервале 1700–3000 °С. Она зависит от природы горючего газа и газа-окислителя, а также от их количественного соотношения в смеси. Часто используется пламя, имеющее состав природный газ–воздух. В связи с тем, что использование природного газа требует повышенных мер предосторожности, важно знать и неукоснительно соблюдать правила работы на пламенном фотометре.

### Применение метода эмиссионной фотометрии пламени в анализе объектов окружающей среды

Аналитические возможности метода фотометрии пламени позволяют применять его для определения содержания в почве и образцах растительных тканей важных элементов – калия и натрия. Определение этих элементов другими методами включает ряд трудоемких операций или вовсе невозможно. Кроме того, методом фотометрии пламени можно определить и другие элементы, играющие важную роль в жизни растений, например магний и кальций. При использовании высокотемпературной горючей смеси из ацетилена и кислорода возможен анализ железа, что иногда используют в почвоведении. В физиолого-биохимических определениях используют косвенный метод определения серы. Методика анализа включает превращение серосодержащих веществ растительных тканей в сульфат-ион. Далее сульфат-ион выделяют в осадок в виде сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ . Содержание серы вычисляют по результатам пламенно-фотометрического определения бария.



## **Вопросы по теме «Эмиссионная фотометрия пламени»**

1. Эмиссионные спектры и их происхождение. Спектральные линии и их характеристики.
2. Сущность и аналитические возможности метода фотометрии пламени.
3. Устройство и принцип работы пламенного фотометра.
4. Процессы, протекающие при распылении исследуемого раствора в пламени.
5. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в растворе. Причины отклонений от прямолинейной зависимости для разбавленных и концентрированных растворов.
6. Приемы установления неизвестной концентрации.

## **2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Электрохимические методы анализа – совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества. Электрохимические методы анализа делятся на пять основных групп: потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия и диэлектрометрия.

Применение данных методов в количественном анализе основано на зависимости величин измеряемых параметров, при протекании электрохимического процесса, от отделяемого вещества в анализируемом растворе, участвующем в данном электрохимическом процессе. К таким параметрам можно отнести разность электрических потенциалов, количество электричества. Электрохимические процессы – это процессы, которые одновременно сопровождаются протеканием химической реакции и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой. В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, измеряемых в процессе анализа. В общем случае различают две группы электрохимических методов:

1. Методы без наложения постороннего потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электродов и сосуда с исследуемым раствором. Эту группу методов называют потенциометрическими. В потенциометрических методах используют зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.

2. Методы с наложением постороннего потенциала, основанные на измерении:

- а) электрической проводимости растворов – кондуктометрия;
- б) количества электричества, прошедшего через раствор, – кулонометрия;
- в) зависимости величины тока от приложенного потенциала – вольтамперометрия;
- г) времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции, – хроноэлектрохимические методы (хроновольтамперометрия, хронокондуктометрия). В методах этой группы на электроды электрохимической ячейки налагают посторонний потенциал.

Основным элементом приборов для электрохимического анализа является электрохимическая ячейка. В методах без наложения постороннего потенциала она представляет собой гальванический элемент, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток. В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода – индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода. Измерение разности потенциалов производят специальными приборами – потенциометрами.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т. п.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. п.) измеряют для нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим

титрантом, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для выполнения и прямых, и косвенных электрохимических определений нужна электрическая цепь, состоящая из электрохимической ячейки (пар электродов в растворе электролита), составной частью которой является анализируемый раствор, и внешней цепи (металлический проводник и измерительное устройство).

## 2.1. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела металл/раствор. При погружении, например, индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (редокс) систему (пару), устанавливается динамическое равновесие, а электрод приобретает так называемый равновесный потенциал  $E$ .

Изменение ЭДС:

$$E = E_1 - E_2,$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС);  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода  $E$  связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}] \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \gamma_{\text{red}}},$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал редокс-системы;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a_{\text{ox}}$ ,  $a_{\text{red}}$  – активность окисленной и восстановленной форм редокс-сис-

темы; [ox], [red] – их молярные концентрации;  $\gamma_{ox}$ ,  $\gamma_{red}$  – коэффициенты активности.

Подставляя  $T = 298,15$  и числовые значения констант в уравнение, получаем для  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}}.$$

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородных электродов.

Конструктивно стандартный водородный электрод представляет собой платинированную платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и погруженную в раствор кислоты с активностью ионов  $H^+$ , равной единице. При работе водородного электрода протекает реакция



В практической работе вместо хрупкого и нередко капризного водородного электрода применяют специальные, более удобные в работе стабильные электроды сравнения, потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен.

Природа возникновения потенциала различна. Можно выделить следующие три основных класса потенциалов, которые не исчерпывают, конечно, всего многообразия:

1. Электродные потенциалы.
2. Редокс-потенциалы.
3. Мембранные потенциалы.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование.

*Прямая потенциометрия.* Метод основан на установлении зависимости потенциала измерительного электрода от концентрации раствора (построение калибровочного графика или настройка изме-

рительного прибора) и последующем ее использовании для анализа растворов неизвестной концентрации.

*Потенциометрическое титрование.* Метод существует во множестве вариантов. Он основан на проведении специфической химической реакции под контролем ионоселективного или редокс-электрода. Могут применяться следующие реакции: нейтрализации, осаждения, комплексообразования или окисления–восстановления.

Калибровка электрода обычно не требуется, он служит только для установления точки эквивалентности. Расчет концентрации анализируемого вещества производится на основании объемов и концентраций, участвующих в реакции растворов. Виды кривых титрования показаны на рис. 2.1.

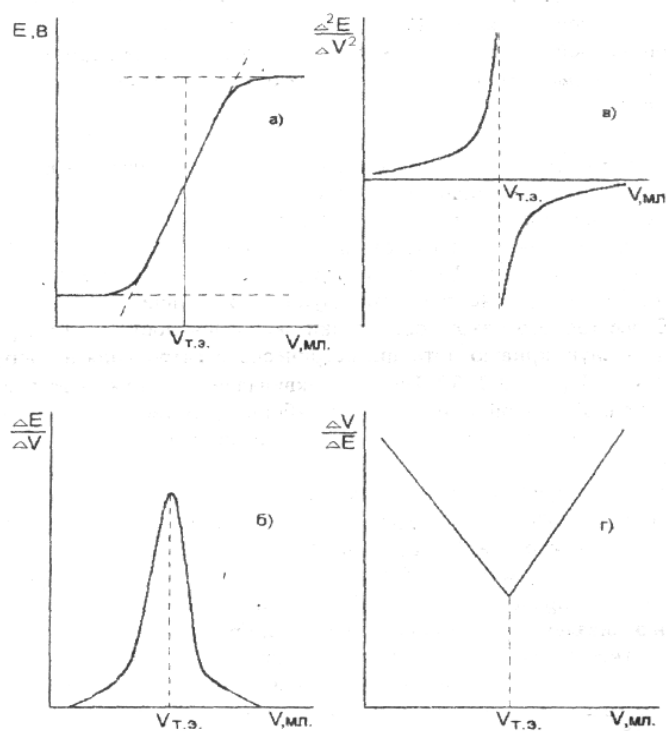


Рис. 2.1. Кривые потенциометрического титрования:  
 а – интегральная кривая; б – дифференциальная кривая;  
 в – кривая титрования по второй производной; г – кривая Грана

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода  $E$  – объем титранта  $V$  (рис. 2.1, а.). Это так называемая *интегральная кривая потенциометрического титрования*. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалент-

ности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят *дифференциальную кривую потенциометрического титрования* в координатах  $\Delta E / \Delta V - V$  (см. рис. 2.1, б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 2.1, в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах вторая производная потенциала по объему титранта  $\Delta^2 E / \Delta^2 V$  – объем титранта  $V$ . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

*В методе Грана* (см. рис. 2,1, г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах  $\Delta V / \Delta E - V$ . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

Результаты, полученные этим методом, обычно более точны и воспроизводимы ( $< 1\%$ ). Титрование позволяет определять вещества, на которые не существует ионоселективных электродов (косвенное определение). От применяемого электрода не требуется высокой линейности и стабильности характеристики. Правильный подбор реактивов позволяет проводить анализ в присутствии мешающих ионов. К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а также то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации.

*Методы добавок.* Родственны титрованию. Существует множество вариантов, некоторые из которых обладают преимуществами, существенно расширяющими область применения потенциометрии. Это, например, возможность анализа малых концентраций, лежащих на пределе линейности электродной характеристики, а иногда и ниже («метод добавок с последующим разбавлением»). В присутствии избытка комплексообразующих агентов метод стандартных добавок является единственным методом, пригодным для определения общей концентрации ионов, входящих в состав комплексов.

## 2.2. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия, совокупность электрохимических методов исследования и анализа, основанных на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погруженного в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на который реагирует исследуемое электрохимически активное (электроактивное) вещество.

Электролит с погруженными в него электродами находится в вольтамперометрической ячейке, которая в простейшем случае содержит индикаторный электрод и во много раз превосходящий его по площади вспомогательный электрод. При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом, поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит. В этих условиях напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов или, иначе говоря, потенциалу индикаторного электрода, измеренного относительно постоянного потенциала второго электрода.

Таким образом, регистрируемое напряжение между электродами и ток во внешней цепи отражают электродные процессы на поверхности индикаторного электрода. При этом из-за малого падения напряжения транспорт электроактивного вещества в растворе происходит в основном за счет диффузии. Присутствие электроактивных частиц отражается на регистрируемой вольтамперной кривой в зависимости от способа ее получения в виде характерных ступеней (волн) или пиков. При этом их положение на оси потенциалов (потенциал полуволны  $E_{1/2}$ ) является показателем, позволяющим идентифицировать определяемые вещества, а высота  $I$  несет информацию об их концентрации в растворе.

В вольтамперометрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданный потенциал индикаторного электрода, изменяющийся во времени по некоторому закону  $E(t)$ , либо заданный ток  $I(t)$ . В первом случае аналитическим сигналом является ток, во втором – электродный потенциал. В соответствии с этим аппаратные методы вольтамперометрии могут быть либо с контролируемым потенциалом – потенциостатические методы, либо с контролируемым током – гальваностатические методы.

В качестве индикаторных микроэлектродов используют стационарные и вращающиеся – из металла (ртуть, серебро, золото, платина), углеродных материалов (например, графит), а также капающие электроды (ртуть, амальгам галлия). Последние представляют собой капилляры, из которых по каплям вытекает жидкий металл.

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют полярограммами и соответственно метод анализа – полярографией. При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование). Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода тем, что имеют другую область поляризации и их поверхность во время регистрации вольтамперграммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основной принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определённого вещества на электроде путём электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и плёночные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до  $10^{-9}$  М.

Вольтамперометрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток–объём титранта находят точку эквивалентности.



Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки – почти все элементы и большое число органических соединений.

Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться (так называемые депольяризаторы), то при наложении на электрохимическую ячейку линейно меняющегося потенциала регистрируется вольтамперная кривая в виде волны (рис. 2.2). При низких значениях потенциала (участок 1 на рис. 2.2), величина которого недостаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде проходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный *остаточный ток*. Остаточный ток обусловлен прежде всего током заряжения двойного электрического слоя, который образуют ионы раствора на катоде, когда потенциал электрода недостаточен для их разряда, и присутствием в растворе более электрохимически активных, чем определяемое вещество, примесей.

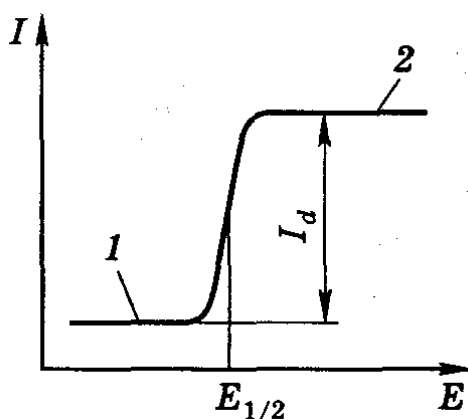
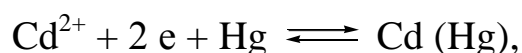


Рис. 2.2. Классическая полярограмма:  
1 – остаточный ток; 2 – диффузионный ток

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество – депольяризатор вступает в электрохимическую реакцию на электроде, например



и в результате этого ток резко возрастает. Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого

предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок 2). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии деполяризатора из объема раствора. Скорость диффузии деполяризатора в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом, и ток перестает зависеть от наложенного напряжения. Такой ток называют *предельным диффузионным*.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электродов и понизить сопротивление ячейки, измерения проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоновым* или *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, он не принимает участия в электродной реакции, но его ионы экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: качественной характеристикой деполяризатора является *потенциал полуволны*  $E_{1/2}$  – потенциал, при котором ток равен половине величины диффузионного тока. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  не зависит от силы тока и концентрации восстанавливающегося иона, а зависит от его природы. Определение  $E_{1/2}$  составляет основу качественного полярографического анализа.

Предельный диффузионный ток  $I_d$  линейно связан с концентрацией деполяризатора в объеме раствора, и эта зависимость является основой количественного полярографического анализа. Связь  $I_d$  с концентрацией иона  $C_M$  выражается *уравнением Ильковича*:

$$I_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_M,$$

где  $n$  – заряд иона;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  – скорость вытекания ртути,  $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  – время образования капли (период капания), с;  $C_M$  – концентрация деполяризатора, ммоль/л;  $I_d$  – ток, мкА.

Вольтамперограммы, полученные с помощью вращающегося или капающего электрода при монотонном изменении напряжения, имеют вид, схематически представленный на рис. 2.3.

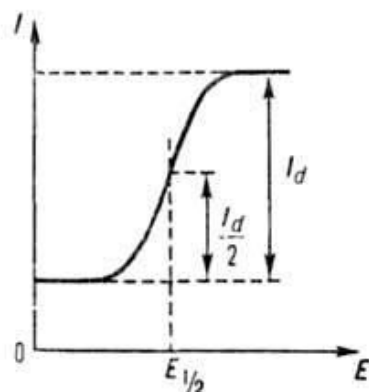


Рис. 2.3. Вольтамперограмма

Участок увеличения тока называют волной. Волны могут быть анодными, если электроактивное вещество окисляется, или катодными, если оно восстанавливается. Когда в растворе присутствуют окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы вещества, достаточно быстро (обратимо) реагирующие на микроэлектрод, на вольтамперограмме наблюдается непрерывная катодно-анодная волна, пересекающая ось абсцисс при потенциале, соответствующем окислительно-восстановительному потенциалу системы Ox/Red в данной среде. Если электрохимическая реакция на микроэлектроде медленная (необратимая), на вольтамперограмме наблюдаются анодная волна окисления восстановленной формы вещества и катодная волна восстановления окисленной формы (при более отрицательном потенциале). Образование площадки предельного тока на вольтамперограмме связано либо с ограниченной скоростью массопереноса электроактивного вещества к поверхности электрода путем конвективной диффузии (предельный диффузионный ток,  $I_d$ ), либо с ограниченной скоростью образования электроактивного вещества из определяемого компонента в растворе. Такой ток называют предельным кинетическим, а его сила пропорциональна концентрации этого компонента.

Коэффициент диффузии – величина, зависящая от природы восстановившегося иона, присутствия посторонних электролитов и pH среды.

Коэффициент диффузии, а следовательно, и ток зависят от вязкости среды. Сила тока обратно пропорциональна квадратному корню из относительной вязкости среды. Это соотношение справедливо в отсутствие коллоидальных веществ в растворе, но нарушается при

увеличении вязкости за счет добавления гидрофильных коллоидов (например, желатины). Величина предельного тока зависит и от концентрации фонового электролита.

### 2.3. Кулонометрия

Кулонометрия – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества  $Q$ , прошедшего через электролизер при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде.

В основе кулонометрических методов анализа лежат *законы электролиза Фарадея*:

1. Количество (масса) вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества.

Закон Фарадея:

$$P = QM/Fn,$$

где  $M$  – молекулярная или атомная масса вещества;  $n$  – число электронов, вовлеченных в электрохимическое превращение одной молекулы (атома) вещества ( $M/n$  – электрохимический эквивалент вещества);  $F$  – постоянная Фарадея.

Различают прямую кондуктометрию и кулонометрическое титрование.

По технике выполнения анализа в обоих вариантах кулонометрического метода электролиз может быть осуществлен как в потенциостатическом (электролиз при контролируемом потенциале рабочего электрода  $E_{p.э}$ ), так и в амперостатическом, гальваностатическом режиме (электролиз при контролируемом токе  $I_э$ ).

Метод *прямой кулонометрии* пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока (необходимо иметь гальваностат), либо потенциал рабочего электрода (необходимо иметь потенциостат).

Если электролиз проводят при *постоянной силе тока* (гальваностатическая кулонометрия), то количество электричества за время электролиза  $t$ , при постоянном токе  $I$

$$Q = It.$$

Погрешность измерения  $Q$  зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи. Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является более простым, но менее селективным способом, поскольку в определенный момент времени может пойти реакция с участием мешающих веществ, фонового электролита или растворителя, и выход по току начинает уменьшаться по экспоненциальному закону.

Чаще применяют прямую кулонометрию *при постоянном потенциале рабочего электрода*. Потенциал электрода выбирают в области предельного тока; в этом случае ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества (рис. 2.4). Можно самописцем записать изменение силы тока как функцию времени и найти количество электричества, измерив площадь под кривой планиметром (графическое интегрирование); однако этот простой способ не очень точен и не годится для количественного анализа.

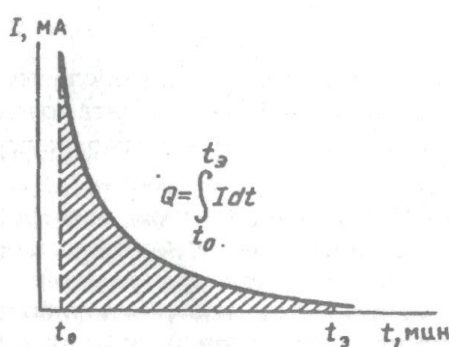


Рис. 2.4. Определение количества электричества в методе прямой кулонометрии

Можно использовать химические интеграторы (*кулонометры*). *Кулонометр* – это электролитическая ячейка, в которой при замы-

кании цепи со 100 %-м выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества.

*Кулонометрическое титрование* обычно проводят, поддерживая постоянной силу тока. Этот метод применяется для определения и электроактивных и электронеактивных веществ. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образуемым в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают, – *генераторным*. Вторым электродом схемы генерации является так называемый вспомогательный электрод. Его обычно изолируют от анализируемого раствора, помещая в трубку с дном из пористого стекла, так как продукт реакции на вспомогательном электроде нередко мешает кулонометрическому определению. Индикаторными электродами могут быть два платиновых или золотых электрода, если для индикации применяется амперометрический метод, либо платиновый и каломельный или хлоридсеребряный, если используется потенциометрическая индикация.

В качестве химической реакции между кулонометрическим титрантом и определяемым веществом может быть использована любая химическая реакция, применяемая в титриметрии – реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления–восстановления, осаждения, комплексообразования.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии: использование визуальных индикаторов (крахмала, фенолфталеина) и инструментальных методов. Наибольшее распространение получили потенциометрический и амперометрический методы с двумя индикаторными электродами. К числу достоинств кулонометрического титрования следует отнести то, что нет необходимости в приготовлении, стандартизации и хранении титранта, так как он образуется в процессе титрования и сразу же расходуется.

## 2.4. Кондуктометрия

Кондуктометрия – метод физико-химического анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Кондуктометрия нашла широкое применение для исследования растворов расплавов, твердых и жидких чистых веществ, для количественного анализа в аналитической химии.

Достоинства кондуктометрии: высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1–2 %), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа.

Кондуктометрия позволяет определять содержание индивидуального вещества в растворе простым измерением электропроводности раствора. Для этого нужно только иметь предварительно вычерченную калибровочную кривую зависимости электропроводности от концентрации вещества. Далее в процессе измерения электропроводности анализируемый раствор практически не изменяется, благодаря чему можно проводить повторные измерения и, сохранив его, в любое время проверить полученные результаты.

Методы кондуктометрии бывают постоянно токовые и переменного токовые. Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

Контактные методы – измерения в них проводят с помощью контактных ячеек. При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и др. Для измерения растворов с высокой концентрацией электролита ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/л) применяют платинированные электроды с развитой поверхностью.

В прямой кондуктометрии непосредственно определяют концентрацию электролита. Метод применяется главным образом для анализа разбавленных растворов. В случае концентрированных растворов необходимо строить градуировочные графики. Определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны. Прямую кондуктометрию при-

меняют при контроле регенерации ионитов, очистки воды, промывки осадков, при оценке качества вин, соков и других напитков, чистоты органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т. д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами. По электропроводности поглотителей определяют количество газов (в частности,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), а следовательно, содержание соответствующих элементов, например С, N, S, в металлах, сплавах и органических соединениях.

В косвенной кондуктометрии, позволяющей исследовать смеси электролитов, наряду с электропроводностью растворов измеряют рефракцию, вязкость, рН, плотность или другие величины. Например, при анализе промышленных нитрующих смесей, содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , дополнительно измеряют плотность. По совокупности всех экспериментальных данных определяют количество, состав смеси.

Бесконтактные методы применяются для относительных измерений электропроводности, главным образом для высокочастотного титрования. Измерения проводят с применением емкостных (С-) или индуктивных (L-) ячеек, представляющих собой сосуды из диэлектрика, которые соответственно имеют с внешней стороны не менее двух металлических электродов или помещены в магнитное поле катушки индуктивности. Электроды С-ячейки или катушка индуктивности соединяются с высокочастотным генератором. Электропроводность электролита при токе высокой частоты обусловлена не только реальным перемещением зарядов, но в большей мере потерями электрической энергии в емкостной и индуктивных ячейках.

Если известна подвижность ионов, на которые диссоциирует данное труднорастворимое соединение, то, определив удельную электропроводность раствора, можно вычислить его концентрацию по уравнению

$$C_M = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{z f_\lambda (\lambda_{0+} + \lambda_{0-})} = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{z (\lambda_{0+} + \lambda_{0-})}.$$

Кондуктометрия используется также для определения констант равновесия химических реакций в растворах, констант диссоциации слабых электролитов. Для определения константы диссоциации сла-



бого электролита измеряют æ ряда растворов, вычисляют их эквивалентную электропроводность  $\lambda = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{C_H}$ , степень диссоциации  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

и  $K_{\text{дис}} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$ . Либо пользуются уравнением  $K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)}$ ,

полученным из предыдущего. Эквивалентную электропроводность раствора вычисляют по справочным данным  $\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$ .

Вычисленная практическая  $K_{\text{дис}}$  зависит от концентрации. Независимой от концентрации является термодинамическая константа диссоциации, выраженная через активности ионов и молекул:

$$K_{\text{дис}(a)} = \frac{c \alpha^2 f_{\pm}^2}{1 - \alpha}; \quad f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-} \text{ для одновалентного электролита.}$$

Кондуктометрическое титрование, в отличие от обычного, не требует применения индикаторов и может быть проведено в окрашенных, а также в очень разбавленных растворах. В процессе титрования за ходом реакции следят, измеряя электропроводность титруемого раствора после каждого нового прибавления титрующего реагента. Конец титрования совпадает с перегибом на кривой электропроводность–объем добавленного титранта. Изменение электропроводности при кондуктометрическом титровании связано с заменой в растворе по мере протекания реакции одних ионов на другие с иной проводимостью.

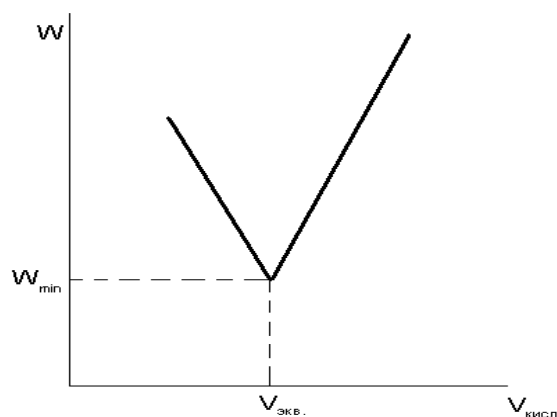


Рис. 2.5. Кривая кондуктометрического титрования раствора щелочи раствором кислоты

Кондуктометрическое титрование отличается от обычного также тем, что дает не одну только точку эквивалентности, а полную кривую всего процесса титрования. На ее основе можно составить представление как о ходе реакции, так и о некоторых свойствах получающихся веществ. Например, резкий минимум или явный перегиб на кривой кондуктометрического титрования говорит об устойчивости или малой растворимости продуктов реакции. Размытость области перехода от одного участка кривой к другому указывает (в зависимости от природы реакции) или на гидролиз образовавшейся соли, или на повышенную растворимость осадка, или на недостаточную стойкость нового соединения. При соблюдении известных условий кондуктометрически можно определить содержание двух различных соединений, присутствующих в одном и том же растворе.

## 2.5. Применение электрохимических методов в анализе объектов окружающей среды

В таблице приведены некоторые электрохимические методы анализа компонентов природных объектов и их метрологические характеристики.

Таблица

Определяемый компонент	ПДК, мг/д	Нормы погрешности по ГОСТ 27384–87		Метод КХА	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>
		Диапазон, мг/дм <sup>3</sup>	Значение, %		
Ртуть	0,00001/ 0,0005	От 0,00002– 0,0001 Св. 0,0001– 0,001 Св. 0,001–0,01 Св. 0,01	50,0 25,0 15,0 10,0	Инверсионная вольтамперо- метрия	От 0,00003– 0,005
Свинец	0,1/0,03	До 0,0005 вкл. Св. 0,0005–0,01 0,01–0,05 0,05	-65,0; +100,0 50,0 25,0 15,0	Инверсионная вольтамперо- метрия	0,0002–1,0
Кадмий	0,005/ 0,001	От 0,00005– 0,001 0,001–1,0 1,0	50,0 25,0 10,0	Инверсионная вольтамперо- метрия	0,0005–1,0

Окончание табл.

Определяемый компонент	ПДК, мг/д	Нормы погрешности по ГОСТ 27384–87		Метод КХА	Диапазон определения, мг/дм <sup>3</sup>
		Диапазон, мг/дм <sup>3</sup>	Значение, %		
Калий	50,0/	От 1,0–5,0 Св. 5,0	20,01 5,0	Ионометрический	1,0–50,0 2,0–39,0 Св. 39,0– 390,0
Натрий	120,0/ 200,0	От 1,0–50,0 Св. 50,0	15,0 10,0	Ионометрический	1,0–50,0 2,3–2300,0
Медь	0,001/1,0	0,0005–0,01 Св. 0,01	50,0 25,0	Инверсионная вольтамперо- метрия	0,0006– 0,001 0,001–1,0
Цинк	0,01/5,0	0,001–0,005 Св. 0,005–0,1 0,1	50,0 25,0 15,0	Инверсионная вольтамперо- метрия	0,0006–0,02 0,02–1,0
Фториды	0,75/1,5	0,2–1,0 Св. 1,0	25,0 10,0	Ионометрический	0,3–4,0 Св. 4,0–90,0 Св. 90,0– 200,0
Водородный показатель	6,5–8,5 ед. рН	2,0–10,0 ед. рН	0,1 ед. рН	Потенциометрический	4,0–10,0 ед. рН

Прямые потенциометрические измерения достаточно распространены при исследовании состава почв. Например, в почвенной вытяжке можно определить содержание нитратов, фторидов, хлоридов, сульфатов, сульфидов, ионов кальция, магния и др. Важной характеристикой почв является их кислотность, которую принято выражать величиной рН водной или солевой вытяжек. При этом измерение рН растворов чаще всего проводят потенциометрически с использованием стеклянного электрода. Прямые потенциометрические измерения незаменимы при определении окислительно-восстановительного состояния почв. Эта характеристика помогает оценивать протекающие в почве процессы, генезис и плодородие почв. Окислительно-восстановительное состояние почв характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала, который в почвах определяют потенциометрически с использованием платинового электрода. Ряд ионов, содержащихся в почве и образцах растительных тканей, можно определить методом потенциометри-

ческого титрования. Такой вариант потенциометрии применяют при определении карбонатов, фосфатов, хлоридов, ионов цинка. Кислотность почв также можно установить потенциометрическим титрованием.

Малая селективность прямой кондуктометрии не позволяет широко применять этот метод в экологическом мониторинге. Однако решаемые с помощью прямой кондуктометрии задачи достаточно важны. Данным методом определяют общее содержание электролитов в растворе, что имеет большое значение при оценке степени засоленности почв. Прямые кондуктометрические измерения используют для определения жесткости воды, а также содержания серы в почве. Названный метод применяют при нахождении многих химических элементов в почвенных вытяжках, а также в образцах растительных тканей.

### **Контрольные вопросы по теме «Электрохимические методы анализа»**

1. Определение и сущность электрохимических методов анализа.
2. Классификация электрохимических методов анализа.
3. Основные элементы приборов для электрохимических методов анализа.
4. Потенциометрический метод анализа. В чем суть прямых потенциометрических измерений?
5. На чем основано определение рН с помощью стеклянного электрода?
6. Какие вещества можно определять с помощью кислотно-основного титрования?
7. Сущность потенциометрического метода анализа. Разность потенциалов как аналитический сигнал. Уравнение Нернста.
8. Классификация электродов в потенциометрии.
9. Сущность метода прямой потенциометрии. Возможности метода, используемые электроды.
10. Стандартный водородный электрод. Реакции, протекающие при работе водородного электрода.
11. Потенциометрическое титрование. Сущность и аналитические возможности метода. Выбор системы электродов для потенциометрического титрования.

12. Виды кривых потенциометрического титрования. Способы определения объема титранта в конечной точке титрования (обработка интегральной кривой титрования, построение дифференциальной кривой титрования и др.).

13. Определение точки эквивалентности в методе Грана.

14. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов.

15. Факторы, влияющие на электропроводность.

16. Сущность метода вольтамперометрии.

17. Виды индикаторных электродов в вольтамперометрии.

18. Сущность метода полярографии.

19. Метод инверсионной вольтамперометрии.

20. Амперометрическое титрование.

21. Вид классической полярограммы. Потенциал полуволны.

22. Предельный диффузионный ток. Уравнение Ильковича.

23. Кулонометрия. Законы электролиза Фарадея. Метод прямой кулонометрии.

24. Сущность метода кулонометрического титрования.

25. Прямая кондуктометрия. Возможности, достоинства и недостатки метода.

26. Классификация методов кондуктометрии.

27. Прямая и косвенная кондуктометрия. Возможности, достоинства и недостатки методов.

28. Бесконтактные методы кондуктометрии.

29. Кондуктометрическое титрование. Принцип метода. Вид кривых кондуктометрического титрования. Факторы, влияющие на четкость излома кривых титрования. Отличие от обычного титрования.

30. Применение электрохимических методов при анализе объектов окружающей среды.

### **3. ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ**

#### **3.1. Классификация хроматографических методов**

Хроматография (от др.-греч. χρῶμα – цвет) – динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Хроматографический метод анализа основан на распределении веществ между двумя фазами – неподвижной (твердая фаза или жидкость, связанная на

инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент). Этот процесс называется сорбцией, которая подразумевает специфическое физико-химическое взаимодействие анализируемого вещества с так называемыми сорбентами.

В качестве сорбентов могут использоваться твердые вещества и жидкости: активированный уголь, оксиды кремния и алюминия, целлюлоза и др. Сорбент в хроматографическом анализе называют неподвижной фазой, а растворитель или газ, в котором содержится анализируемое вещество, – подвижной фазой. Анализируемое вещество может «улавливаться» сорбентом. Это происходит за счет электростатического взаимодействия или межмолекулярных связей, которые возникают между молекулами вещества и молекулами сорбента. Важным является то, что каждое вещество по-своему взаимодействует с сорбентом. Именно специфичность взаимодействия веществ с сорбентом используется для их разделения в методе хроматографии.

Для проведения хроматографического разделения через слой сорбента пропускают анализируемую смесь веществ. При этом каждый компонент смеси вступает в специфическое взаимодействие с сорбентом. Через слой сорбента постоянно пропускают жидкий растворитель или газ. Так как компоненты анализируемой смеси с различной силой взаимодействуют с сорбентом, то через слой сорбента пройдет не смесь веществ, а разделенные отдельные компоненты. Вещества, которые слабо сорбируются, будут быстрее проходить через сорбент. Компоненты смеси, которые способны к образованию более прочных связей с сорбентом, будут дольше находиться в слое сорбента.

Хроматография подразделяется на множество видов. В зависимости от типа подвижной фазы выделяют газовую и жидкостную хроматографию. По способу хроматографирования разделяют колоночную хроматографию и плоскостную. В колоночной сорбент помещают в специальную колонку. В плоскостной хроматографии слой сорбента закрепляют на пластинке или используют в качестве сорбента специальную бумагу. Хроматографию используют для разделения сложных смесей, качественного анализа компонентов смеси и определения количественного состава смеси. Наибольшее значение она имеет для анализа органических веществ.

Существует несколько способов классификации хроматографических методов:

1. По принципу фракционирования:

- афинная хроматография;
- гель-фильтрация;
- адсорбционная хроматография;
- осадочная хроматография;
- адсорбционно-комплексообразовательная хроматография;
- распределительная хроматография:
  - а) нормальнофазная;
  - б) обращеннофазная;
- ионообменная хроматография:
  - а) катионообменная;
  - б) анионообменная.

2. По способу элюции:

- вытеснительная хроматография;
- хроматографическая элюция;
- фронтальный анализ.

3. По расположению неподвижной фазы:

- колоночная хроматография;
- хроматография в толстом слое;
- тонкослойная хроматография;
- бумажная (на пленке) хроматография.

4. По агрегатному состоянию фаз:

- сверхкритическая флюидная хроматография;
- жидкостная хроматография:
  - а) жидкостно-гелевая;
  - б) жидкостно-жидкостная;
  - в) жидкостно-твердофазная;
- газовая хроматография:
  - а) газо-жидкостная;
  - б) газо-твердофазная.

5. По цели проведения:

- аналитическая хроматография;
- препаративная хроматография;
- промышленная хроматография.

6. По давлению в хроматографической системе:

- хроматография высокого давления;
- хроматография низкого давления.

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- агрегатное состояние фаз;
- механизм взаимодействия сорбент–сорбат;
- способы проведения хроматографического анализа;
- аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- цель хроматографирования.

**По агрегатному состоянию фаз** хроматографию разделяют на *газовую и жидкостную*. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

**По механизму взаимодействия сорбента и сорбата** можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционную* – основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительную* – основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменную* – основана на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионную* – основана на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинную* – основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). Существуют также *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная* хроматография, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.



**По технике выполнения** выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная хроматография*). В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

**В зависимости от цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную (производственную) хроматографию* для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

**По способам проведения анализа** выделяют фронтальный, проявительный и вытеснительный методы.

*Фронтальный метод* наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду  $A < B < C$ . Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается и наступает «проскок», т. е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой. Фронтальный метод не нашел широкого при-

менения в анализе, так как не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предприятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т. д.

*Проявительный (элюентный) метод* выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов.

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

*Вытеснительный метод* отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере про-

движения по колонке элюент вытесняет вещество  $C$ , которое, в свою очередь, вытесняет вещество  $B$  и т. д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюенте располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются, в отличие от проявительного анализа.

### **3.2. Теоретические основы газожидкостной хроматографии**

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) основана на физико-химическом разделении анализируемых компонентов, находящихся в газовой фазе, при их прохождении вдоль нелетучей жидкости, нанесенной на твердый сорбент. Широкое распространение и перспективность методов ГЖХ обусловлены тем, что они позволяют разделить и количественно определить вещества в сложной смеси даже в тех случаях, когда они сходны по химическим свойствам, а температура кипения различается на десятые доли градуса. Для анализа требуется очень малое количество вещества, а время определения обычно исчисляется минутами. Разделение анализируемых веществ происходит в колонках (трубках), наполненных твердым пористым сорбентом, на который нанесена жидкая нелетучая стационарная фаза. Пары анализируемых веществ, смешанные с газом-носителем, движутся через колонку. При этом происходит многократное установление равновесия между подвижной газовой и жидкой стационарной фазами, обусловленное многократным повторением процессов растворения и испарения. Вещества, лучше раство-

римые в стационарной фазе, дольше удерживаются ею. Благодаря этому происходит разделение анализируемой смеси на отдельные компоненты, которые выходят из колонки отдельно и регистрируются на выходе.

Эффективность использования метода ГЖХ в каждом отдельном случае зависит от правильного выбора жидкой фазы, размера частиц и природы твердого носителя, скорости и природы газаносителя, температуры, количества вводимой пробы, длины колонки и других факторов.

### 3.2.1. Качественный и количественный анализ

*Качественный анализ.* Качественный анализ состава смеси методом ГЖХ основан на сравнении параметров удерживания стандартных веществ («свидетелей») и компонентов анализируемой смеси. Для этого сначала определяют расстояние (время) удерживания стандартного вещества, присутствие которого предполагается в анализируемой смеси. Затем в тех же условиях хроматографируется анализируемая смесь. Совпадение параметров удерживания стандарта и  $i$ -го компонента смеси является основанием для качественной идентификации соответствующего компонента анализируемой смеси.

*Количественный анализ.* В основе количественного анализа методом ГЖХ лежит зависимость между площадью пика  $i$ -го компонента  $S_i$  на хроматограмме и массой  $m_i$  (или массовой долей) этого компонента в смеси:

$$S_i = k m_i,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Площадь пика компонента на хроматограмме часто приближенно (с ошибкой до нескольких процентов) рассчитывается по формуле для равнобедренного треугольника:

$$S_i = 1/2 a_i h_i,$$

где  $a_i$  – ширина пика  $i$ -го компонента у основания;  $h_i$  – высота пика  $i$ -го компонента.

Более точно площадь пиков на хроматограмме измеряется интегратором хроматографа.

### 1. Метод абсолютной калибровки

Готовят серию эталонных растворов анализируемых веществ с известными массами компонентов (или концентрацией), хроматографируют их, рассчитывают площадь пиков на хроматограммах и строят градуировочный график для этих веществ в координатах  $m_i - S_i$ . Затем в тех же условиях хроматографируют анализируемую смесь, определяют площадь пика, соответствующего  $i$ -му компоненту на хроматограмме, и по градуировочному графику определяют массу (или концентрацию) этого вещества в анализируемой смеси.

### 2. Метод внутренней нормализации

Хроматографируют анализируемую смесь, рассчитывают площадь всех пиков на хроматограмме и определяют массовую долю каждого  $i$ -го компонента смеси по формуле

$$W_i = \frac{m_i}{m(\text{см})} \cdot 100\% = \frac{k_i S_i}{\sum(k_i S_i)} \cdot 100\%,$$

где  $S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента на хроматограмме;  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента;  $m_{\text{см}}$  – масса смеси;  $\sum S_i$  – сумма площадей пиков всех компонентов;  $k_i$  – коэффициент пропорциональности для  $i$ -го компонента.

Метод применим для анализа смеси, все компоненты которой элюируются (записываются регистратором хроматографа) в данных условиях. Если коэффициенты пропорциональности  $k$  можно принять равными для всех компонентов, то

$$W_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100\%$$

Эту формулу часто используют на практике.

### 3. Метод внутреннего стандарта

Готовят несколько (часто пять) эталонных смесей, каждая из которых включает точно известную массу определяемого компонента  $m_i$  и массу стандарта  $m_{\text{ст}}$ . В строго одинаковых условиях хроматографируют каждую смесь и на полученных хроматограммах измеряют площади пиков определяемого вещества  $S_i$  и площадь стан-

дарты  $S_{ст}$ . Площадь пика на хроматограмме прямо пропорциональна массе данного вещества:

$$S_i = k_i m_i;$$

$$S_{ст} = k_2 m_{ст},$$

поэтому

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{m_i}{m_{ст}} = k \frac{m_i}{m_{ст}}$$

где  $k = k_1/k_2$  – коэффициент пропорциональности; обратную ему величину  $1/k$  называют поправочным коэффициентом.

Затем к анализируемому раствору, содержащему неизвестную массу  $m_x$  определяемого вещества, прибавляют точно известную массу стандарта  $m_{ст}$  и хроматографируют полученный раствор в тех же условиях, что и эталонные растворы, после чего измеряют площади обоих пиков  $S_x$  и  $S_{ст}$ . Иногда, наоборот, к раствору стандарта прибавляют определенное количество определяемого вещества. По полученным данным вычисляют соотношение  $S_x/S_{ст}$ . Окончательную обработку результатов можно проводить либо методом градуировочного графика, либо расчетным путем. В первом случае строят градуировочный график в координатах  $\frac{S_x}{S_{ст}} - \frac{m_i}{m_{ст}}$ , а затем, зная измеренную величину  $S_x/S_{ст}$ , находят по графику соотношение  $\frac{m_x}{m_{ст}}$  и массу  $m_x$  определяемого вещества. Во втором случае с использованием найденного поправочного коэффициента рассчитывают отношение  $\frac{m_x}{m_{ст}}$ :

$$\frac{m_x}{m_{ст}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{S_x}{S_{ст}}$$

а затем, зная  $m_{ст}$ , вычисляют массу  $m_x$  определяемого вещества.

В качестве стандарта используют вещества, родственные определяемому. Чем меньше различаются площади  $S_x$  и  $S_{ст}$ , тем меньше ошибка определения, поэтому анализ обычно проводят в таких условиях, когда площади  $S_x$  и  $S_{ст}$  соизмеримы. Пики стандарта и определяемого вещества не должны перекрываться.

#### 4. Метод внешнего стандарта (метод стандарта, метод внешнего образца)

Готовят анализируемый раствор, содержащий определяемый компонент, и стандартный раствор, содержащий стандартный образец определяемого вещества в том же растворителе. Концентрацию стандартного раствора стараются подобрать близкой к концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе. Последовательно хроматографируют оба раствора в одинаковых условиях и измеряют площади пиков определяемого вещества на обеих хроматограммах.

Пусть  $S$  и  $S_{\text{ст}}$  – площадь пика определяемого вещества на хроматограмме анализируемого и стандартного растворов. Тогда

$$m = k S;$$

$$m_{\text{ст}} = k S_{\text{ст}},$$

где  $m$  и  $m_{\text{ст}}$  – соответственно масса определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

После простых преобразований вычисляем  $m$ :

$$\frac{m}{m_{\text{ст}}} = \frac{S}{S_{\text{ст}}};$$

$$m = \frac{S}{S_{\text{ст}}} m_{\text{ст}}.$$

Зная массу  $m$  определяемого вещества в объеме пробы, взятой для хроматографирования, можно рассчитать массу, концентрацию, процентное содержание этого вещества во всем объеме анализируемого раствора. Метод стандартного образца часто используют на практике, однако он требует наличия высокочистого стандартного образца с точно известным содержанием определяемого вещества. Приготовление стандартных образцов – процесс трудоемкий и дорогостоящий.

### 3.2.2. Приборы для анализа, устройство и принцип действия

Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа изображена на рис. 3.1. Газ-носитель (гелий, азот, аргон) из баллона 1 через редуктор поступает в блок стабилизации газового потока 2, а из него – в аналитический блок 3, состоящий из термостата, колонок и ротаметра. Испытываемое вещество вводится с помощью микрошприца на стеклянную насадку, расположенную в начале колонки и обеспечивающую быстрое испарение вещества и полное смешение его с газом-носителем. Ввод пробы шприцем в колонку осуществляется через прокладку из силиконовой резины. Объем пробы в зависимости от типа детектора, прибора и условий хроматографирования колеблется в пределах от 0,1 до 10 мкл. Определяемые компоненты в смеси с газом-носителем поступают в детектор 4. Электрический сигнал от детектора поступает в усилитель 5. Усиленный сигнал записывается самопишущим потенциометром 6 в виде хроматограммы (рис. 3.2) с числом пиков, соответствующим числу определяемых компонентов смеси. Количество каждого компонента можно высчитать по площади пика. Температура колонки может меняться по заданной программе с помощью блока программирования 7.

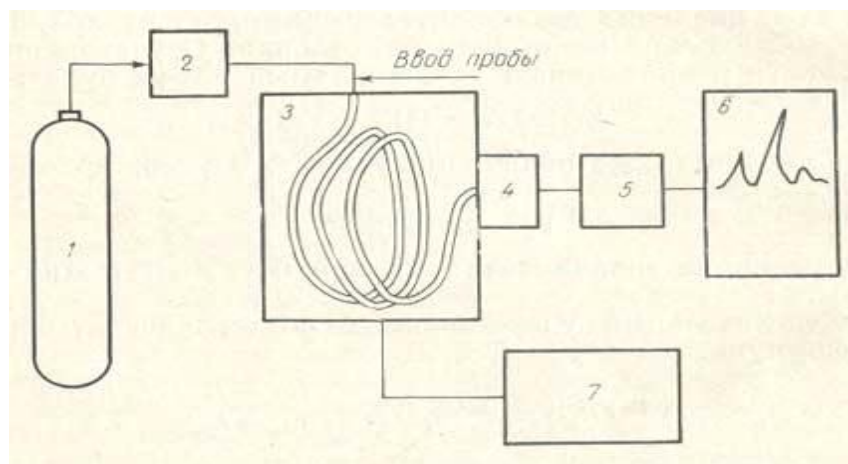


Рис. 3.1. Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа:  
1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок стабилизации газового потока;  
3 – аналитический блок, состоящий из термостата, колонок и ротаметра;  
4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – самопишущий потенциометр; 7 – блок программированного изменения температуры колонки



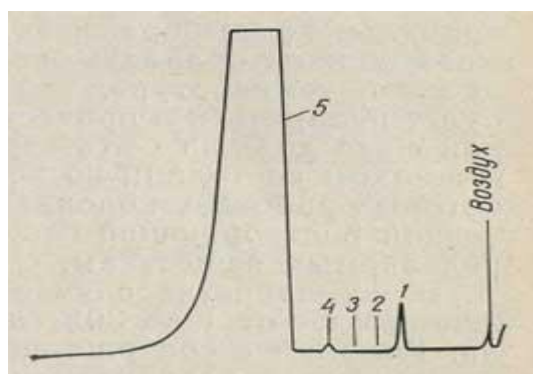


Рис. 3.2. Типичная газовая хроматограмма хлороформа:  
 1 – н-гептан; 2 – метиленхлорид; 3 – 1,1-дихлорэтан; 4 – четыреххлористый углерод; 5 – хлороформ

*Газ-носитель.* В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух. Выбор газа зависит от типа детектора и некоторых других причин. Чем больше относительная молекулярная масса газа-носителя, тем выше качество разделения компонентов анализируемой смеси (благодаря уменьшению их диффузии). Газы с меньшей молекулярной массой обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности.

Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя. Обычно используются скорости потоков 75–100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25–50 мл/мин для колонок с внешним диаметром 3 мм. Скорость газа-носителя определяется вмонтированными в прибор ротаметрами. Для обеспечения устойчивости газового потока приборы снабжаются стабилизаторами давления. Газы для хроматографии должны быть тщательно осушены, так как вода снижает точность определения. Другие примеси практически не влияют на удерживаемые объемы, но ухудшают стабильность показаний и чувствительность детекторов.

*Колонки.* Применяемые в ГЖХ колонки представляют собой U-образные или свернутые в спираль металлические трубки длиной от 1 до 5 м и диаметром 3–6 мм, заполненные твердым сорбентом с нанесенной на него жидкой нелетучей фазой. Твердые носители должны быть химически инертными, иметь большую удельную поверхность (обычно 5–10 м<sup>2</sup>/г) и обладать механической и термической стойкостью. Для обеспечения максимальной эффективности

колонки следует использовать носители с узким диапазоном размеров зерен. Наиболее часто рекомендуются диапазоны размеров зерен в мешках: 60/80, 80/100 или 100/120. С уменьшением размеров зерен увеличивается эффективность разделения, но возрастает сопротивление колонки и соответственно время удерживания.

В большинстве случаев для приготовления колонок используют от 1 до 30 % жидкой фазы от массы носителя. Колонки с содержанием жидкой фазы более 20 % применяют в препаративной хроматографии. Более эффективное разделение, как правило, достигается при использовании колонок с низким содержанием жидкой фазы. Для выбора подходящей неподвижной фазы часто приходится применять метод проб и ошибок. Во многих случаях полезным оказывается правило: «подобное растворяется в подобном». В соответствии с этим такие вещества, как углеводороды, хорошо анализируются на неполярных фазах, а полярные соединения на неполярных фазах делятся плохо и выходят из колонки значительно быстрее, чем неполярные, кипящие при той же температуре (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Наиболее распространенные неподвижные фазы,  
применяемые в ГЖХ**

Неподвижная фаза	Максимальная температура, °С	Разделяемые вещества
Диметилформамид	20	Низкокипящие парафины и олефины
Полиэтиленгликоль	100	Альдегиды, кетоны, спирты
Бензилдифенил	120	Ароматические соединения и галогенпроизводные
Сквалан	150	Углеводороды с разветвленной цепью и циклические алканы
Диглицерол	150	Спирты, фенолы, алифатические амины
Полиэтилен-гликольадипинат	150	Сложные эфиры, жирные кислоты

Неподвижная фаза	Максимальная температура, °С	Разделяемые вещества
Карбовакс	250	Ароматические соединения, спирты, амины, кетоны, эфирные масла
Кремнийорганические масла	200–350	Стероиды, алкалоиды, кислоты, сложные эфиры
SE-30	350	Универсальная фаза на основе ненаполненных каучуков
Дексил 300 GC	500	Фаза на основе поликарбонксилана для разделения высококипящих соединений

*Детекторы.* При помощи детектора измеряют состав газа, выходящего из колонки. В настоящее время используют дифференциальные детекторы, которые позволяют измерять концентрацию компонента в данный момент. При выходе чистого газа-носителя такой детектор дает нулевой сигнал. Наибольшее распространение получили катарометр и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Катарометр регистрирует изменение теплопроводности газа-носителя, вызванное появлением анализируемого вещества. При работе пламенно-ионизационного детектора происходит ионизация анализируемых веществ в процессе их сгорания в пламени водорода. Образующиеся ионы рекомбинируют на электродах. Возникающий при этом ток пропорционален концентрации ионов и напряжению на электродах. Катарометр проще по устройству и удобнее в работе, но значительно менее точен, чем ионизационный детектор.

### 3.2.3. Применение хроматографии в анализе объектов окружающей среды

Метод хроматографии применяется для определения широкого круга соединений в атмосферном воздухе и воздухе жилых и производственных помещений, различных водах и почве. Наиболее важ-

ными классами определяемых соединений являются нефтепродукты, диоксины, полихлорированные бифенилы, амины, хлорированные углеводороды, металлорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды и пестициды (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Неподвижные фазы, применяемые для разделения соединений различных классов**

Класс соединений	Неподвижная фаза
Алкалоиды	Силиконы E-30, F-1
Амины алифатические	Карбовакс 400 + КОН
Амины ароматические	Карбовакс 400 + КОН
Аминокислоты	Силиконы OV-1, OV-101
Эфиры жирных кислот	Нитрилсиликоны
Полихлорированные бифенилы	Метилфенилсиликоны
Полициклические ароматические углеводороды	Метилфенилсиликоны
Гербициды	Метилфенилсиликоны
Инсектициды	Силиконы SE-30, SE-54
Спирты C1-C5	Карбовакс 1500
Пестициды	Силиконы SE-30, SE-50
Фенолы	Силиконы, SP-1000
Углеводороды	Апиезоны L, M, силикон E-52
Эфиры	Силиконы, карбоваксы
Металлорганические соединения	Силиконы

Хроматографические методы применяют при анализе почв и образцов растительных тканей. Например, бумажная хроматография используется для разделения гумусовых веществ почвы, идентификации свободных аминокислот и сахаров в растительной ткани; метод тонкослойной хроматографии – для определения природных фитогармонов – ауксинов. Колоночная хроматография используется при выделении гумусовых веществ почвы, количественном определении растительных пигментов – хлорофилла, каротина, ликопина и др.

Для анализа большинства продуктов лесохимической переработки – скипидара, канифоли, камфары и других – может быть применен метод газовой или жидкостной хроматографии.

Метод газовой хроматографии уже в течение достаточно длительного времени является общепризнанным для анализа летучих органических компонентов и следовых примесей водной среды. Как и любой другой аналитический метод, газовая хроматография может дать корректную объективную информацию о составе водных объектов при условии достаточно правильного выполнения предварительных операций по отбору представительных проб анализируемых вод, извлечения и концентрирования подлежащих определению компонентов и их групп и ввода их в хроматографическую систему.

Объектами газохроматографического определения в водных средах могут быть растворенные газы и органические соединения с молекулярной массой от 16–30 (метан, этан) до 400–500 и более. Состав примесей может довольно быстро изменяться вследствие целого ряда причин. Поэтому время от момента отбора проб до выполнения анализа или предшествующих ему операций, обеспечивающих консервацию их состава, должно быть по возможности малым.

Основной задачей экологического мониторинга является оценка состояния окружающей среды, которая невозможна без применения физико-химических методов анализа. Один из методов качественного и количественного определения содержания веществ – газовая хроматография (ГХ) – физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении веществ между подвижной и неподвижной фазами, позволяет составить информационную модель для объекта наблюдения и прогнозировать изменения состояния природной среды.

Любая хроматографическая система состоит из двух несмешивающихся фаз, одна из которых прочно закреплена в сосуде (неподвижная фаза), а другая (подвижная фаза) перемещается в некотором заданном направлении, обеспечивая перенос вещества.

Основная задача хроматографического исследования – это полное разделение веществ за короткое время.

Газовая хроматография пригодна для определения любых соединений, которые могут быть воспроизводимо определены. Этот метод пригоден для анализа любых типов проб воздуха окружающей среды при условии соответствующей их подготовки. С помощью

метода ГХ возможен анализ воздуха с целью обнаружения вредных примесей, в том числе аэрозолей, определение газов и веществ в неизвестном физическом состоянии (пары или аэрозоли), а также проведение производственного токсикологического анализа.

В промышленности локально высокие концентрации химических веществ, например на химических заводах, можно обнаружить и определить этим методом.

Газовая хроматография применяется при определении вредных примесей в воздухе, состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, поскольку в них содержится большое число токсичных компонентов, а также для получения информации о содержании того или иного конкретного соединения, когда невозможно обойтись без предварительного разделения смеси.

Метод, обладая достаточно высокой чувствительностью при малых концентрациях веществ, может быть применен для эффективного контроля загрязнений, попадающих в поверхностные воды, когда необходимо идентифицировать отдельные примеси и измерить их концентрацию.

Определение наличия отдельных соединений часто необходимо и для обнаружения источника загрязнения, и для более эффективного повседневного контроля. При проведении анализа отдельно определяют содержание полициклических ароматических и высокомолекулярных углеводородов.

Газовая хроматография позволяет точно, быстро и с высокой чувствительностью определять пестициды, экстрагированные из почвы, осадочных пород и тканей растений.

Таким образом, газовая хроматография – метод количественного определения содержания вредных веществ в атмосферном воздухе, питьевой воде, поверхностных и сточных водах, позволяющий дать оценку состояния окружающей среды (ОС), на основе которой возможна разработка мероприятий по улучшению состояния ОС.

Определение оптически неактивных окси- и карбоновых кислот, как правило, осуществляется методом ионной хроматографии с электрохимическим детектором. Проведение разделения и идентификации данных веществ с использованием УФ-детектора возможно при добавлении к элюенту «непрозрачных» в области рабочих длин волн реагентов, образующих с определяемым веществом ионную пару и реализацией метода ион-парной ВЭЖХ.

## **Вопросы по теме «Хроматографические методы анализа»**

1. Определение метода хроматографии.
2. Сущность хроматографического метода анализа.
3. Что позволяет определить метод хроматографии?
4. Явление сорбции и его использование в хроматографии.
5. Признаки для выбора хроматографического метода анализа.
6. Классификация хроматографических методов анализа.
7. Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента.
8. Классификация хроматографических методов анализа по механизму взаимодействия сорбента и сорбата.
9. Классификация хроматографических методов анализа в зависимости от цели проведения эксперимента.
10. Фронтальный метод проведения анализа.
11. Проявительный (элюентный) метод проведения анализа.
12. Вытеснительный метод проведения анализа.
13. Физический смысл метода газожидкостной хроматографии.
14. Качественный анализ состава смеси методом газожидкостной хроматографии.
15. Количественный анализ состава смеси методом газожидкостной хроматографии.
16. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод абсолютной калибровки.
17. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внутренней нормализации.
18. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внутреннего стандарта.
19. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внешнего стандарта.
20. Основы газовой хроматографии. Основные узлы газового хроматографа. Типы неподвижной и подвижной фаз.
21. Устройство газожидкостного хроматографа.
22. Принцип действия газожидкостного хроматографа.
23. Аналитические возможности хроматографии.
24. Газовая хроматография. Ее достоинства.

25. Газ-носитель в газовой хроматографии. Виды и критерии выбора.

26. Колонки в газовой хроматографии. Их основные характеристики.

27. Детекторы в газовой хроматографии. Их основные виды и характеристики.

28. Высокоэффективная жидкостная хроматография.

29. Применение хроматографии в мониторинге почв.

30. Применение хроматографии в мониторинге воды.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**Крешков А.П.** Основы аналитической химии. Т. 3. – М.: Химия, 1970.

**Бёккер Ю.** Спектроскопия /Spektroskopie / Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой; Под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009.

**Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.

**Васильев В.П.** Теоретические основы физико-химических методов анализа. – М.: Высш. шк., 1979.

**Бабко А.К., Пилипенко А.Г.** Фотометрический анализ. – М.: Химия, 1968.

**Прохорова Г.В.** Введение в электрохимические методы анализа. – М.: Химия, 1991.

**Васильев В.П.** Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002.

**Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю.** Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: Учеб. пособие. – М.: Химия, 2012.

**Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В.** Хроматографические методы анализа: Метод. пособие для спец. курса. – М.: МГУ, 2010.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	4
1.1. Молекулярно-абсорбционная спектрометрия .....	4
1.2. Молекулярно-люминесцентная спектрометрия .....	13
1.3. Атомная спектрометрия.....	14
1.4. Спектроскопия магнитного резонанса Масс-спектроскопия.....	15
1.5. Рефрактометрия и поляриметрия.....	16
1.6. Турбидиметрия и нефелометрия .....	21
1.7. Применение оптических методов в анализе объектов окружающей среды.....	23
Контрольные вопросы по теме «Оптические методы анализа» .....	28
1.8. Эмиссионная фотометрия пламени .....	30
Вопросы по теме «Эмиссионная фотометрия пламени».....	33
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	33
2.1. Потенциометрический метод анализа.....	35
2.2. Вольтамперометрия.....	39
2.3. Кулонометрия.....	44
2.4. Кондуктометрия.....	47
2.5. Применение электрохимических методов в анализе объектов окружающей среды.....	50
Контрольные вопросы по теме «Электрохимические методы анализа» .....	52
3. ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ .....	53
3.1. Классификация хроматографических методов .....	53
3.2. Теоретические основы газожидкостной хроматографии .....	59
Вопросы по теме «Хроматографические методы анализа» .....	71
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	73

Юльметова Раля Фагимовна  
Буряк Ирина Владимировна  
Волосова Алина Сергеевна  
Алексеева Марина Евгеньевна  
Шульгина Юлия Владимировна

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Учебно-методическое пособие**

*Ответственный редактор*  
Т.Г. Смирнова

*Титульный редактор*  
Е.О. Трусова

*Компьютерная верстка*  
Н.В. Гуральник

*Дизайн обложки*  
Н.А. Потехина

*Печатается  
в авторской редакции*

---

Подписано в печать 26.08.2016. Формат 60×84 1/16  
Усл. печ. л. 4,42. Печ. л. 4,75. Уч.-изд. л. 4,5  
Тираж 50 экз. Заказ № С 38

---

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9



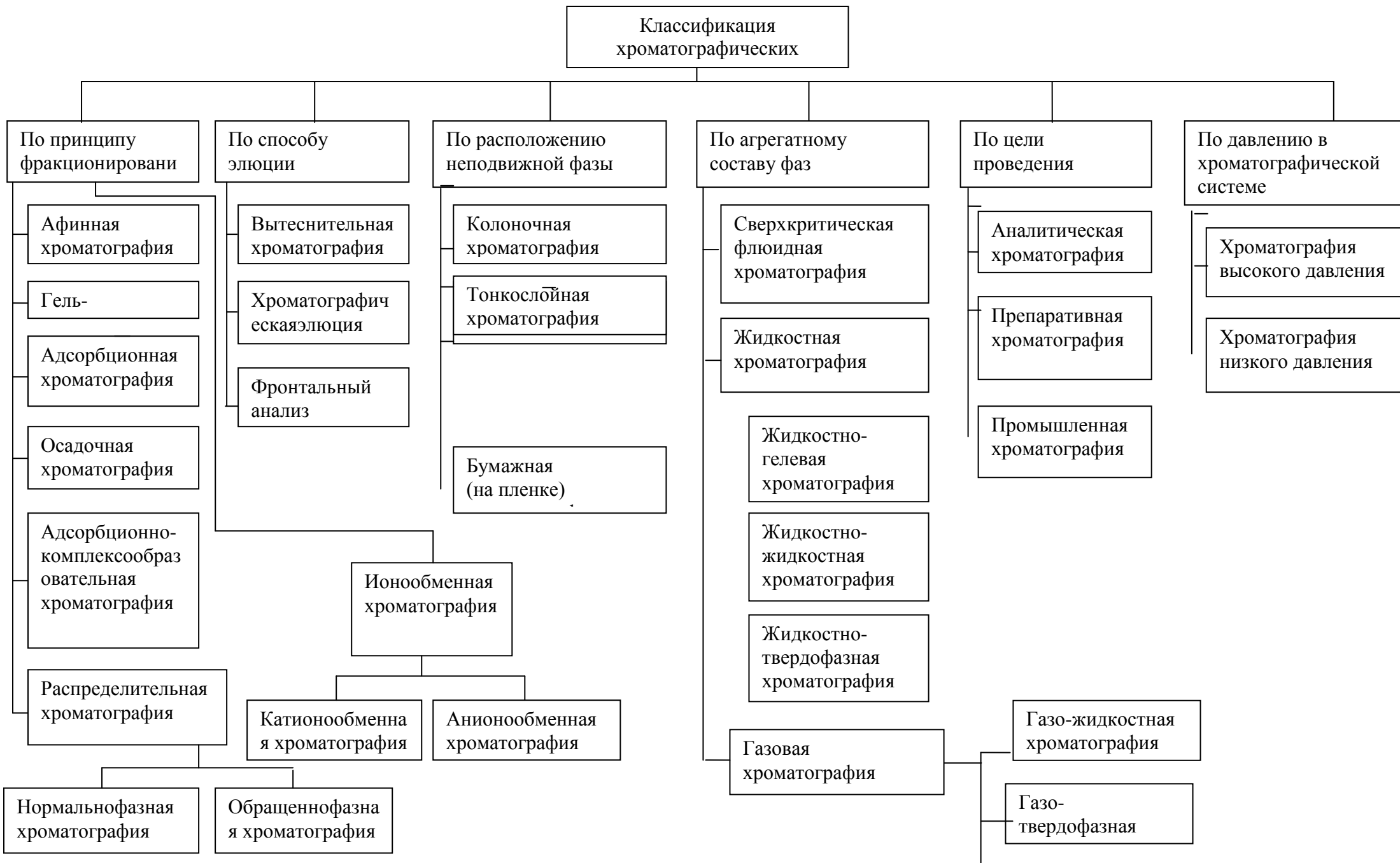


Рис. 13 Классификация хроматографических методов анализа

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- агрегатное состояние фаз;
- механизм взаимодействия сорбент–сорбат;
- способы проведения хроматографического анализа;
- аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- цель хроматографирования.

**По агрегатному состоянию фаз** хроматографию разделяют на *газовую и жидкостную*. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

**По механизму взаимодействия сорбента и сорбата** можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционную* – основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительную* – основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменную* – основана на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионную* – основана на различии в размерах формах молекул разделяемых веществ; *аффинную* – основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). Существуют также *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная хроматография*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

**По технике выполнения** выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специаль-

ной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная хроматография*). В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

**В зависимости от цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную (производственную) хроматографию* для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

**По способам проведения анализа** выделяют фронтальный, проявительный, вытеснительный.

*Фронтальный метод* наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду  $A < B < C$ . Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. Зона первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается и наступает «проскок», т. е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой. Фронтальный метод не нашел широкого применения в анализе, так как не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического об-

разца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предприятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т. д.

*Проявительный (элюентный) метод* выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов.

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

*Вытеснительный метод* отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество  $C$ , которое, в свою очередь вытесняет вещество  $B$  и т. д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения



вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются, в отличие от проявительного анализа.

### **3.2. Теоретические основы газожидкостной хроматографии**

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) основана на физико-химическом разделении анализируемых компонентов, находящихся в газовой фазе, при их прохождении вдоль нелетучей жидкости, нанесенной на твердый сорбент. Широкое распространение и перспективность методов ГЖХ обусловлены тем, что они позволяют разделить и количественно определить вещества в сложной смеси даже в тех случаях, когда они сходны по химическим свойствам, а температура кипения различается на десятые доли градуса. Для анализа требуется очень малое количество вещества, а время определения обычно исчисляется минутами. Разделение анализируемых веществ происходит в колонках (трубках), наполненных твердым пористым сорбентом, на который нанесена жидкая нелетучая стационарная фаза. Пары анализируемых веществ, смешанные с газом-носителем, движутся через колонку. При этом происходит многократное установление равновесия между подвижной газовой и жидкой стационарной фазами, обусловленное многократным повторением процессов растворения и испарения. Вещества, лучше растворимые в стационарной фазе, дольше удерживаются ею. Благодаря этому происходит разделение анализируемой смеси на отдельные

компоненты, которые выходят из колонки отдельно и регистрируются на выходе.

Эффективность использования метода ГЖХ в каждом отдельном случае зависит от правильного выбора жидкой фазы, размера частиц и природы твердого носителя, скорости и природы газаносителя, температуры, количества вводимой пробы, длины колонки и других факторов.

### 3.2.1. Качественный и количественный анализ

*Качественный анализ.* Качественный анализ состава смеси методом ГЖХ основан на сравнении параметров удерживания стандартных веществ («свидетелей») и компонентов анализируемой смеси. Для этого сначала определяют расстояние (время) удерживания стандартного вещества, присутствие которого предполагается в анализируемой смеси. Затем в тех же условиях хроматографируется анализируемая смесь. Совпадение параметров удерживания стандарта и  $i$ -го компонента смеси является основанием для качественной идентификации соответствующего компонента анализируемой смеси.

*Количественный анализ.* В основе количественного анализа методом ГЖХ лежит зависимость между площадью пика  $i$ -го компонента  $S_i$  на хроматограмме и массой  $m_i$  (или массовой долей) этого компонента в смеси:

$$S_i = k m_i,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Площадь пика компонента на хроматограмме часто приближенно (с ошибкой до нескольких процентов) рассчитывается по формуле для равнобедренного треугольника:

$$S_i = 1/2 a_i h_i,$$

где  $a_i$  – ширина пика  $i$ -го компонента у основания;  $h_i$  – высота пика  $i$ -го компонента.

Более точно площадь пиков на хроматограмме измеряется интегратором хроматографа.

#### 1. Метод абсолютной калибровки

Готовят серию эталонных растворов анализируемых веществ с известными массами компонентов (или концентрацией), хроматографируют их, рассчитывают площадь пиков на хроматограммах и строят градуировочный график для этих веществ в координатах  $m_i - S_i$ . Затем в тех же условиях хроматографируют анализируемую смесь, определяют площадь пика, соответствующего  $i$ -му компоненту на хроматограмме, и по градуировочному графику определяют массу (или концентрацию) этого вещества в анализируемой смеси.

## 2. Метод внутренней нормализации

Хроматографируют анализируемую смесь, рассчитывают площадь всех пиков на хроматограмме и определяют массовую долю каждого  $i$ -го компонента смеси по формуле

$$W_i = \frac{m_i}{m(\text{см})} \cdot 100\% = \frac{k_i S_i}{\sum(k_i S_i)} \cdot 100\%,$$

где  $S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента на хроматограмме;  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента;  $m_{\text{см}}$  – масса смеси;  $\sum S_i$  – сумма площадей пиков всех компонентов;  $k_i$  – коэффициент пропорциональности для  $i$ -го компонента.

Метод применим для анализа смеси, все компоненты которой элюируются (записываются регистратором хроматографа) в данных условиях. Если коэффициенты пропорциональности  $k$  можно принять равными для всех компонентов, то

$$W_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100\%$$

Эту формулу часто используют на практике.

## 3. Метод внутреннего стандарта

Готовят несколько (часто пять) эталонных смесей, каждая из которых включает точно известную массу определяемого компонента  $m_i$  и массу стандарта  $m_{\text{ст}}$ . В строго одинаковых условиях хроматографируют каждую смесь и на полученных хроматограммах измеряют площади пиков определяемого вещества  $S_i$  и площадь стан-

дарты  $S_{ст}$ . Площадь пика на хроматограмме прямо пропорциональна массе данного вещества:

$$S_i = k_i m_i;$$

$$S_{ст} = k_2 m_{ст},$$

поэтому:

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{m_i}{m_{ст}} = k \frac{m_i}{m_{ст}}$$

где  $k = k_1/k_2$  – коэффициент пропорциональности; обратную ему величину  $1/k$  называют поправочным коэффициентом.

Затем к анализируемому раствору, содержащему неизвестную массу  $m_x$  определяемого вещества, прибавляют точно известную массу стандарта  $m_{ст}$  и хроматографируют полученный раствор в тех же условиях, что и эталонные растворы, после чего измеряют площади обоих пиков  $S_x$  и  $S_{ст}$ . Иногда, наоборот, к раствору стандарта прибавляют определенное количество определяемого вещества. По полученным данным вычисляют соотношение  $S_x/S_{ст}$ . Окончательную обработку результатов можно проводить либо методом градуировочного графика, либо расчетным путем. В первом случае строят градуировочный график в координатах  $\frac{S_x}{S_{ст}} - \frac{m_i}{m_{ст}}$ , а затем, зная измеренную величину  $S_x/S_{ст}$ , находят по графику соотношение  $\frac{m_x}{m_{ст}}$  и массу  $m_x$  определяемого вещества. Во втором случае с использованием найденного поправочного коэффициента рассчитывают отношение  $\frac{m_x}{m_{ст}}$ :

$$\frac{m_x}{m_{ст}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{S_x}{S_{ст}}$$

а затем, зная  $m_{ст}$ , вычисляют массу  $m_x$  определяемого вещества.

В качестве стандарта используют вещества, родственные определяемому. Чем меньше различаются площади  $S_x$  и  $S_{ст}$ , тем меньше ошибка определения, поэтому анализ обычно проводят в

таких условиях, когда площади  $S_x$  и  $S_{ст}$  соизмеримы. Пики стандарта и определяемого вещества не должны перекрываться.

4. Метод внешнего стандарта (метод стандарта, метод внешнего образца)

Готовят анализируемый раствор, содержащий определяемый компонент, и стандартный раствор, содержащий стандартный образец определяемого вещества в том же растворителе. Концентрацию стандартного раствора стараются подобрать близкой к концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе. Последовательно хроматографируют оба раствора в одинаковых условиях и измеряют площади пиков определяемого вещества на обеих хроматограммах.

Пусть  $S$  и  $S_{ст}$  – площадь пика определяемого вещества на хроматограмме анализируемого и стандартного растворов. Тогда

$$\begin{aligned} m &= k S, \\ m_{ст} &= k S_{ст}, \end{aligned}$$

где  $m$  и  $m_{ст}$  – соответственно масса определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

После простых преобразований вычисляем  $m$ :

$$\frac{m}{m_{ст}} = \frac{S}{S_{ст}};$$

$$m = \frac{S}{S_{ст}} m_{ст}.$$

Зная массу  $m$  определяемого вещества в объеме пробы, взятой для хроматографирования, можно рассчитать массу, концентрацию, процентное содержание этого вещества во всем объеме анализируемого раствора. Метод стандартного образца часто используют на практике, однако он требует наличия высокочистого стандартного образца с точно известным содержанием определяемого вещества. Приготовление стандартных образцов – процесс трудоемкий и дорогостоящий.

### 3.2.2. Приборы для анализа, устройство и принцип действия

Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа изображена на рис. 3.2. Газ-носитель (гелий, азот, аргон) из баллона 1 через редуктор поступает в блок стабилизации газового потока 2, а из него – в аналитический блок 3, состоящий из термостата, колонок и ротаметра. Испытываемое вещество вводится с помощью микрошприца на стеклянную насадку, расположенную в начале колонки и обеспечивающую быстрое испарение вещества и полное смешение его с газом-носителем. Ввод пробы шприцем в колонку осуществляется через прокладку из силиконовой резины. Объем пробы в зависимости от типа детектора, прибора и условий хроматографирования колеблется в пределах от 0,1 до 10 мкл. Определяемые компоненты в смеси с газом-носителем поступают в детектор 4. Электрический сигнал от детектора поступает в усилитель 5. Усиленный сигнал записывается самопишущим потенциометром 6 в виде хроматограммы (рис. 3.3) с числом пиков, соответствующим числу определяемых компонентов смеси. Количество каждого компонента можно высчитать по площади пика. Температура колонки может меняться по заданной программе с помощью блока программирования 7.

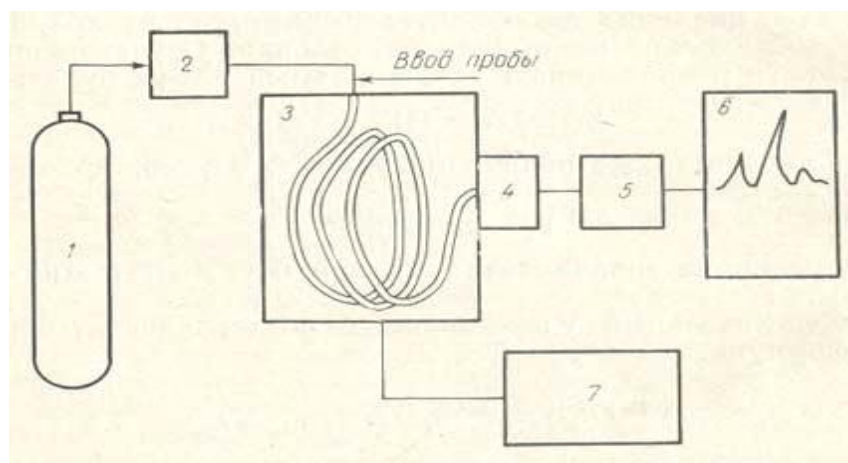


Рис. 3.2. Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа:  
1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок стабилизации газового потока;  
3 – аналитический блок, состоящий из термостата, колонок и ротаметра;

4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – самопишущий потенциометр; 7 – блок программированного изменения температуры колонки

*Газ-носитель.* В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух. Выбор газа зависит от типа детектора и некоторых других причин. Чем больше относительная молекулярная масса газа-носителя, тем выше качество разделения компонентов анализируемой смеси (благодаря уменьшению их диффузии). Газы с меньшей молекулярной массой обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности.

Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя. Обычно используются скорости потоков 75–100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25–50 мл/мин для колонок с внешним диаметром 3 мм. Скорость газа-носителя определяется вмонтированными в прибор ротаметрами. Для обеспечения устойчивости газового потока приборы снабжаются стабилизаторами давления. Газы для хроматографии должны быть тщательно осушены, так как вода снижает точность определения. Другие примеси практически не влияют на удерживаемые объемы, но ухудшают стабильность показаний и чувствительность детекторов.

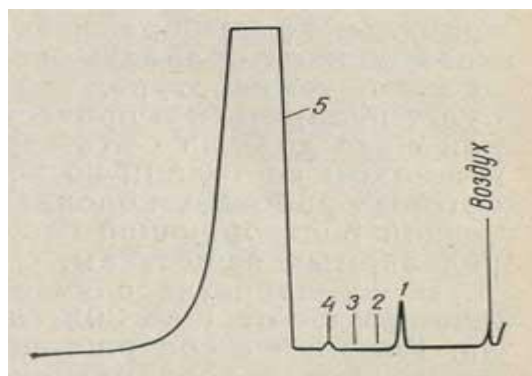


Рис. 3.3. Типичная газовая хроматограмма хлороформа:  
1 – н-гептан; 2 – метиленхлорид; 3 – 1,1 дихлорэтан; 4 – четыреххлористый углерод; 5 – хлороформ

### *Колонки.*

Применяемые в ГЖХ колонки представляют собой U-образные или свернутые в спираль металлические трубки длиной от 1 до 5 м и диаметром 3–6 мм, заполненные твердым сорбентом с нанесенной на него жидкой нелетучей фазой. Твердые носители должны быть

химически инертными, иметь большую удельную поверхность (обычно 5–10 м<sup>2</sup>/г) и обладать механической и термической стойкостью. Для обеспечения максимальной эффективности колонки следует использовать носители с узким диапазоном размеров зерен. Наиболее часто рекомендуются диапазоны размеров зерен в мешках: 60/80, 80/100 или 100/120. С уменьшением размеров зерен увеличивается эффективность разделения, но возрастает сопротивление колонки и соответственно время удерживания.

В большинстве случаев для приготовления колонок используют от 1 до 30 % жидкой фазы от массы носителя. Колонки с содержанием жидкой фазы более 20 % применяют в препаративной хроматографии. Более эффективное разделение, как правило, достигается при использовании колонок с низким содержанием жидкой фазы. Для выбора подходящей неподвижной фазы часто приходится применять метод проб и ошибок. Во многих случаях полезным оказывается правило: «подобное растворяется в подобном». В соответствии с этим такие вещества, как углеводороды, хорошо анализируются на неполярных фазах, а полярные соединения на полярных фазах разделяются плохо и выходят из колонки значительно быстрее, чем неполярные, кипящие при той же температуре (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Наиболее распространенные неподвижные фазы,  
применяемые в ГЖХ**

Неподвижная фаза	Максимальная температура, °С	Разделяемые вещества
1	2	3
Диметилформамид	20	Низкокипящие парафины и олефины
Полиэтиленгликоль	100	Альдегиды, кетоны, спирты
Бензилдифенил	120	Ароматические соединения и галогенпроизводные
Сквалан	150	Углеводороды с разветвленной цепью и циклические алканы
Диглицерол	150	Спирты, фенолы, алифатические амины
Полиэтилен-	150	Сложные эфиры, жирные



гликольдипинат		кислоты
----------------	--	---------

Окончание табл. 3.1

Неподвижная фаза	Максимальная температура, °С	Разделяемые вещества
Карбовакс	250	Ароматические соединения, спирты, амины, кетоны, эфирные масла
Кремнийорганические масла	200–350	Стероиды, алкалоиды, кислоты, сложные эфиры
SE-30	350	Универсальная фаза на основе ненаполненных каучуков
Дексил 300 GC	500	Фаза на основе поликарбоксилана для разделения высококипящих соединений

*Детекторы.* При помощи детектора измеряют состав газа, выходящего из колонки. В настоящее время используют дифференциальные детекторы, которые позволяют измерять концентрацию компонента в данный момент. При выходе чистого газа-носителя такой детектор дает нулевой сигнал. Наибольшее распространение получили катарометр и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Катарометр регистрирует изменение теплопроводности газа-носителя, вызванное появлением анализируемого вещества. При работе пламенно-ионизационного детектора происходит ионизация анализируемых веществ в процессе их сгорания в пламени водорода. Образующиеся ионы рекомбинируют на электродах. Возникающий при этом ток пропорционален концентрации ионов и напряжению на электродах. Катарометр проще по устройству и удобнее в работе, но значительно менее точен, чем ионизационный детектор.

### 3.2.3. Применение хроматографии в анализе объектов окружающей среды

Метод хроматографии применяется для определения широкого круга соединений в атмосферном воздухе и воздухе жилых и производственных помещений, различных водах и почве. Наиболее важными классами определяемых соединений являются нефтепродукты, диоксины, полихлорированные бифенилы, амины, хлорированные углеводороды, металлоорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды и пестициды (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Неподвижные фазы, применяемые для разделения соединений различных классов**

Класс соединений	Неподвижная фаза
1	2
Алкалоиды	Силиконы E-30, F-1
Амины алифатические	Карбовакс 400 + КОН
Амины ароматические	Карбовакс 400 + КОН
Аминокислоты	Силиконы OV-1, OV-101
Эфиры жирных кислот	Нитрилсиликоны
Полихлорированные бифенилы	Метилфенилсиликоны
Полициклические ароматические углеводороды	Метилфенилсиликоны
Гербициды	Метилфенилсиликоны
Инсектициды	Силиконы SE-30, SE-54
Спирты C1-C5	Карбовакс 1500
Пестициды	Силиконы SE-30, SE-50
Фенолы	Силиконы, SP-1000
Углеводороды	Апиезоны L, M, силикон E-52
Эфиры	Силиконы, карбоваксы
Металлоорганические соединения	Силиконы

Хроматографические методы применяют при анализе почв и образцов растительных тканей. Например, бумажная хроматография используется для разделения гумусовых веществ почвы, идентификации свободных аминокислот и сахаров в растительной ткани; метод тонкослойной хроматографии – для определения природных

фитогармонов – ауксинов. Колоночная хроматография используется при выделении гумусовых веществ почвы, количественном определении растительных пигментов – хлорофилла, каротина, ликопина и др. Для анализа большинства продуктов лесохимической переработки – скипидара, канифоли, камфары и других – может быть применен метод газовой или жидкостной хроматографии.

Метод газовой хроматографии уже в течение достаточно длительного времени является общепризнанным для анализа летучих органических компонентов и следовых примесей водной среды. Как и любой другой аналитический метод, газовая хроматография может дать корректную объективную информацию о составе водных объектов при условии достаточно правильного выполнения предварительных операций по отбору представительных проб анализируемых вод, извлечения и концентрирования подлежащих определению компонентов и их групп и ввода их в хроматографическую систему.

Объектами газохроматографического определения в водных средах могут быть растворенные газы и органические соединения с молекулярной массой от 16–30 (метан, этан) до 400–500 и более. Состав примесей может довольно быстро изменяться вследствие целого ряда причин. Поэтому время от момента отбора проб до выполнения анализа или предшествующих ему операций, обеспечивающих консервацию их состава, должно быть по возможности малым.

Основной задачей экологического мониторинга является оценка состояния окружающей среды, которая невозможна без применения физико-химических методов анализа. Один из методов качественного и количественного определения содержания веществ – газовая хроматография (ГХ) – физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении веществ между подвижной и неподвижной фазами, позволяет составить информационную модель для объекта наблюдения и прогнозировать изменения состояния природной среды.

Любая хроматографическая система состоит из двух несмешивающихся фаз, одна из которых прочно закреплена в сосуде (неподвижная фаза), а другая (подвижная фаза) перемещается в некотором заданном направлении, обеспечивая перенос вещества.

Основная задача хроматографического исследования – это полное разделение веществ за короткое время.

Газовая хроматография пригодна для определения любых соединений, которые могут быть воспроизводимо определены. Этот метод пригоден для анализа любых типов проб воздуха окружающей среды при условии соответствующей их подготовки. С помощью метода ГХ возможен анализ воздуха с целью обнаружения вредных примесей, в том числе аэрозолей, определение газов и веществ в неизвестном физическом состоянии (пары или аэрозоли), а также проведение производственного токсикологического анализа.

В промышленности локально высокие концентрации химических веществ, например на химических заводах, можно обнаружить и определить этим методом.

Газовая хроматография применяется при определении вредных примесей в воздухе, состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, поскольку в них содержится большое число токсичных компонентов, а также для получения информации о содержании того или иного конкретного соединения, когда невозможно обойтись без предварительного разделения смеси.

Метод, обладая достаточно высокой чувствительностью при малых концентрациях веществ, может быть применен для эффективного контроля загрязнений, попадающих в поверхностные воды, когда необходимо идентифицировать отдельные примеси и измерить их концентрацию.

Определение наличия отдельных соединений часто необходимо и для обнаружения источника загрязнения, и для более эффективного повседневного контроля. При проведении анализа отдельно определяют содержание полициклических ароматических и высокомолекулярных углеводородов.

Газовая хроматография позволяет точно, быстро и с высокой чувствительностью определять пестициды, экстрагированные из почвы, осадочных пород и тканей растений.

Таким образом, газовая хроматография – метод количественного определения содержания вредных веществ в атмосферном воздухе, питьевой воде, поверхностных и сточных водах, позволяющий дать оценку состояния окружающей среды (ОС), на основе которой возможна разработка мероприятий по улучшению состояния ОС.

Определение оптически неактивных окси- и карбоновых кислот, как правило, осуществляется методом ионной хроматографии с электрохимическим детектором. Проведение разделения и иденти-

фикации данных веществ с использованием УФ-детектора возможно при добавлении к элюенту «непрозрачных» в области рабочих длин волн реагентов, образующих с определяемым веществом ионную пару и реализацией метода ион-парной ВЭЖХ.

### **Вопросы по теме «Хроматографические методы анализа»**

1. Определение метода хроматографии.
2. Сущность хроматографического метода анализа.
3. Что позволяет определить метод хроматографии?
4. Явление сорбции и его использование в хроматографии.
5. Признаки для выбора хроматографического метода анализа.
6. Классификация хроматографических методов анализа.
7. Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента.
8. Классификация хроматографических методов анализа по механизму взаимодействия сорбента и сорбата.
9. Классификация хроматографических методов анализа в зависимости от цели проведения эксперимента.
10. Фронтальный метод проведения анализа.
11. Проявительный (элюентный) метод проведения анализа.
12. Вытеснительный метод проведения анализа.
13. Физический смысл метода газожидкостной хроматографии.
14. Качественный анализ состава смеси методом газожидкостной хроматографии.
15. Количественный анализ состава смеси методом газожидкостной хроматографии.
16. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод абсолютной калибровки.
17. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внутренней нормализации.
18. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внутреннего стандарта.
19. Определение площадей пиков на хроматограмме. Метод внешнего стандарта.
20. Основы газовой хроматографии. Основные узлы газового хроматографа. Типы неподвижной и подвижной фаз.
21. Устройство газожидкостного хроматографа.

22. Принцип действия газожидкостного хроматографа.
23. Аналитические возможности хроматографии.
24. Газовая хроматография. Ее достоинства.
25. Газ-носитель в газовой хроматографии. Виды и критерии выбора.
26. Колонки в газовой хроматографии. Их основные характеристики.
27. Детекторы в газовой хроматографии. Их основные виды и характеристики.
28. Высокоэффективная жидкостная хроматография.
29. Применение хроматографии в мониторинге почв.
30. Применение хроматографии в мониторинге воды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**Крешков А.П.** Основы аналитической химии. Т. 3. – М.: Химия, 1970.

**Бёккер Ю.** Спектроскопия /Spektroskopie / Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой; под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009.

**Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.

**Васильев В.П.** Теоретические основы физико-химических методов анализа. – М.: Высш. шк., 1979.

**Бабко А.К., Пилипенко А.Г.** Фотометрический анализ. – М.: Химия, 1968.

**Прохорова Г.В.** Введение в электрохимические методы анализа. – М.: Химия, 1991.

**Васильев В.П.** Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002.

**Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю.** Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: Учеб. пособие. – М.: Химия, 2012.

**Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В.** Хроматографические методы анализа: Метод. пособие для спец. курса. – М.: МГУ, 2010.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	4
1.1. Молекулярно-абсорбционная спектрометрия .....	4
1.2. Молекулярно-люминесцентная спектрометрия .....	13
1.3. Атомная спектрометрия.....	14
1.4. Спектроскопия магнитного резонанса Масс-спектроскопия.....	15
1.5. Рефрактометрия и поляриметрия.....	16
1.6. Турбидиметрия и нефелометрия .....	21
1.7. Применение оптических методов в анализе объектов окружающей среды.....	23
Контрольные вопросы по теме «Оптические методы анализа» .	28
1.8. Эмиссионная фотометрия пламени .....	30
Вопросы по теме «Эмиссионная фотометрия пламени».....	33
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	33
2.1. Потенциометрический метод анализа .....	35
2.2. Вольтамперометрия.....	39
2.3. Кулонометрия.....	44
2.4. Кондуктометрия.....	47
2.5. Применение электрохимических методов в анализе объектов окружающей среды.....	50
Контрольные вопросы по теме «Электрохимические методы анализа» .....	52
3. ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ .....	53
3.1. Классификация хроматографических методов .....	53
3.2. Теоретические основы газожидкостной хроматографии .....	81
Вопросы по теме «Хроматографические методы анализа» .....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95



Юльметова Раля Фагимовна  
Буряк Ирина Владимировна  
Волосова Алина Сергеевна  
Алексеева Марина Евгеньевна  
Шульгина Юлия Владимировна

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Учебно-методическое пособие**

*Ответственный редактор*  
Т.Г. Смирнова

*Титульный редактор*  
Е.О. Трусова

*Компьютерная верстка*  
Н.В. Гуральник

*Дизайн обложки*  
Н.А. Потехина

*Печатается  
в авторской редакции*

---

Подписано в печать 26.08.2016. Формат 60×84 1/16  
Усл. печ. л. 4,5. Печ. л. 4,75. Уч.-изд. л. 4,42  
Тираж 50 экз. Заказ № С 38

---

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

